

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

LA

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU

CONSEIL DE PHYSIQUE

TENU A BRUXELLES DU 27 AU 31 OCTOBRE 1913

SOUS LES AUSPICES

DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Publiés par la Commission administrative de l'Institut
et MM. les Secrétaires du Conseil



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1921

LA
STRUCTURE DE LA MATIÈRE

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C[ie].
Quai des Grands-Augustins, 55.
61095 20

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

LA

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU

CONSEIL DE PHYSIQUE

TENU A BRUXELLES DU 27 AU 31 OCTOBRE 1913

SOUS LES AUSPICES

DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Publiés par la Commission administrative de l'Institut et MM. les Secrétaires du Conseil



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1921

NOTICE.

A la suite du *Conseil de Physique* qui s'est réuni à Bruxelles du 29 octobre au 3 novembre 1911, et dont les travaux ont été publiés en un volume intitulé : *La théorie du rayonnement et les quanta* (1), M. Ernest Solvay a fondé, le 1er mai 1912, pour une période de trente années, un Institut international de Physique. Les ressources de cet Institut, provenant d'un capital de 1 million de francs, serviront à encourager de différentes manières des recherches qui soient de nature à étendre et surtout à approfondir la connaissance des phénomènes naturels. L'Institut aura principalement en vue les progrès de la Physique, et cherchera à y contribuer par l'octroi de *subsides* qui faciliteront les travaux expérimentaux dans cette science, par l'octroi de *bourses d'études* à de jeunes savants belges ayant donné des preuves de leurs aptitudes et de leur désir de se vouer aux études scientifiques et, enfin, par l'organisation périodique de *Conseils de Physique*, sortes de congrès internationaux ne comportant qu'un petit nombre de participants, qui se réuniront à Bruxelles et seront analogues à celui qui fut convoqué en 1911, à l'initiative de M. Solvay.

L'Institut international de Physique Solvay, dont on trouvera ci-après les statuts révisés le 28 mai 1919 et le 30 mars 1920, a son siège à Bruxelles, au Parc Léopold, dans les locaux de l'Institut de Physiologie édifié par le fondateur.

Un *Conseil de Physique* a été réuni à Bruxelles, du 27 au 31 octobre 1913, sous les auspices de l'Institut. L'impression du

(1) Paris, Gauthier-Villars, 1912.

Compte rendu des travaux de ce Conseil a été achevée au cours de l'année 1914, mais il a paru impossible à la Commission administrative de soumettre le texte imprimé au visa de la censure allemande et de le publier pendant l'occupation, alors que toute activité collective d'ordre scientifique était supprimée en Belgique.

Le texte du Compte rendu publié ci-après, primitivement rédigé dans les différentes langues employées par les auteurs des rapports, a été complètement traduit en langue française par les soins de M. le professeur J.-E. Verschaffelt, et l'édition en a été confiée, comme l'avait été celle du Compte rendu du premier Conseil, à la librairie scientifique Gauthier-Villars et Cie.

Avril 1920.

STATUTS.

Article premier. — Il est fondé, à Bruxelles, à l'initiative de M. Ernest SOLVAY et pour une période de trente années, à partir du 1[er] mai 1912, un *Institut international de Physique*.

Par suite du non-fonctionnement de l'Institut pendant les années de guerre, la période de durée expirera en 1949.

Art. 2. — Le but de l'Institut est d'encourager des recherches qui soient de nature à étendre et surtout à approfondir la connaissance des phénomènes naturels, à laquelle M. Solvay ne cesse de s'intéresser.

L'Institut a principalement en vue les progrès de la Physique, sans exclure cependant les problèmes appartenant à d'autres branches des sciences naturelles, pour autant, bien entendu, que ces problèmes se rattachent à la Physique.

Art. 3. — L'Institut international de Physique a son siège à Bruxelles, au Parc Léopold, où une portion des bâtiments de l'Institut Solvay (Physiologie) lui sera réservée.

Art. 4. — L'Institut est régi par une *Commission administrative* comprenant trois membres belges, et par un *Comité scientifique* international comprenant neuf membres ordinaires auxquels peut être ajouté un membre extraordinaire ayant les mêmes droits qu'un membre ordinaire.

Art. 5. — Les trois membres de la Commission administrative sont :

1° M. Ernest Solvay ou une personne désignée par lui;
2° Un membre désigné par S. M. le Roi des Belges;
3° Un membre désigné par l'Université Libre de Bruxelles.

A défaut de M. Solvay ou d'une personne désignée par lui, les deux autres membres auront la liberté de laisser le choix d'un membre pour la place nommée en premier lieu à ceux des descendants directs de M. Ernest Solvay, auxquels ils voudront s'adresser, ou bien de choisir eux-mêmes un membre, de préférence parmi ces descendants.

Art. 6. — Au 1er juillet 1919, la *Commission administrative* est composée des membres suivants :

M. E. TASSEL, professeur honoraire à l'Université Libre de Bruxelles, désigné par M. E. Solvay;

M. P. HEGER, professeur honoraire à l'Université Libre de Bruxelles, désigné par S. M. le Roi des Belges;

M. J.-E. VERSCHAFFELT, professeur de Physique à l'Université Libre de Bruxelles, désigné par l'Université.

Le *Comité scientifique international* est composé des membres ordinaires suivants :

M. H.-A. LORENTZ, professeur à l'Université de Leyde, président;

Mme P. CURIE, professeur à la Faculté des Sciences de Paris;

M. W.-H. BRAGG, professeur à l'Université de Londres;

M. M. BRILLOUIN, professeur au Collège de France, à Paris;

M. H. KAMERLINGH ONNES, professeur à l'Université de Leyde;

M. M. KNUDSEN, professeur à l'Université de Copenhague;

M. A. RIGHI, professeur à l'Université de Bologne;

M. E. RUTHERFORD, professeur à l'Université de Cambridge;

M. E. VAN AUBEL, professeur à l'Université de Gand.

Art. 7. — Le mandat de président de M. Lorentz expire le 30 juin 1930; à partir du 30 juin 1925, jusqu'au jour où il quittera la présidence, il sera membre extraordinaire du Comité.

Quatre membres, à désigner par le sort, sortiront du Comité le 30 juin 1925, et les autres membres le 30 juin 1930.

La durée du mandat des membres ordinaires futurs du Comité sera de dix ans.

Le renouvellement partiel du Comité continuera à avoir lieu tous les cinq ans.

Art. 8. — Le mandat d'un membre ordinaire, qui entrerait dans le Comité à une époque intermédiaire entre celles indiquées à l'article précédent, expire le jour où son prédécesseur aurait cessé d'être membre ordinaire.

Cependant, si, en vertu de cette disposition, la durée d'un mandat était de moins de deux ans, il sera prolongé pour dix ans.

Art. 9. — Le mandat du président se continue pendant cinq ans après le jour où il cesse d'être membre ordinaire. A partir de ce jour

jusqu'au moment où il quitte la présidence, il devient membre extraordinaire du Comité.

Art. 10. — Chaque fois que des vacances se produiront dans le Comité, soit par expiration de mandat, soit pour toute autre cause, le Comité désignera deux candidats pour chaque place vacante; ces candidats seront choisis dans une liste dressée par le Comité après consultation du Conseil de Physique dont il est question à l'article 13.

Un membre sortant du Comité ne peut être réélu immédiatement.

La nomination des nouveaux membres du Conseil est faite ensuite par la Commission administrative, qui est tenue de limiter son choix aux candidats désignés par le Comité scientifique.

Art. 11. — Le Fondateur manifeste le désir qu'avant tout l'Institut montre dans tous ses actes une parfaite impartialité; qu'il encourage les recherches entreprises dans un vrai esprit scientifique, qu'elles proviennent d'un laboratoire isolé ou d'un grand centre scientifique, et d'autant plus que, à valeur égale, elles auront un caractère plus objectif et par conséquent plus satisfaisant. Il lui semble désirable que cette tendance se reflète dans la composition du Comité scientifique. Par conséquent, s'il y a des savants qui, sans occuper une haute position officielle, peuvent être considérés pour leur talent et leur personnalité comme de dignes représentants de la Science, ils ne devront pas être oubliés par ceux qui désigneront les candidats aux places vacantes.

Art. 12. — Le Comité scientifique se réunit sur convocation du président, de préférence de manière que les réunions se rattachent à celles des Conseils de Physique dont il est question à l'article 13.

Le Comité devra être convoqué lorsque trois membres le désirent.

Les réunions se tiennent à Bruxelles.

Art. 13. — A des époques déterminées par le Comité scientifique, il se réunira à Bruxelles un *Conseil de Physique* analogue à celui qui a été convoqué par M. Ernest Solvay en octobre 1911, et ayant pour but l'examen d'importants problèmes de la Physique.

Le nombre total de participants aux Conseils de Physique ne pourra dépasser vingt-cinq.

Le texte des Comptes rendus des travaux des Conseils de Physique, arrêté par le Président et les Secrétaires du Conseil, sera publié en langue française par les soins de la Commission administrative de l'Institut.

Art. 14. — Le Comité scientifique choisit les sujets dont le Conseil

de Physique devra s'occuper, et propose à la Commission administrative les savants qui le composeront. Ces savants sont invités par la Commission administrative, qui organisera la partie matérielle de la réunion. D'autre part, la Commission administrative a le droit de désigner, sur le désir du Fondateur, deux personnes pouvant assister aux séances du Conseil de Physique.

Le président et les secrétaires du Conseil de Physique sont désignés par le Comité scientifique.

Le président du Conseil de Physique adresse à quelques-uns de ses membres la demande de préparer les rapports qui serviront de base aux discussions.

Art. 15. — La Commission administrative gère les fonds appartenant à l'Institut de telle manière que ces fonds soient épuisés à l'expiration de la durée de l'Institut et que la somme qui pourra être dépensée pour le but indiqué dans l'article 2 soit, autant que possible, de la même importance chaque année.

Art. 16. — Le revenu annuel de l'Institut sera affecté par les soins de la Commission administrative :

1° A des *Subsides* à des savants belges en vue d'encourager les recherches de Physique pure et appliquée et la production de travaux originaux;

2° A des *Bourses d'études* à conférer à des jeunes gens belges ayant donné la preuve de leurs aptitudes et de leur désir de se vouer à l'étude de la Physique;

3° A des *Subsides extraordinaires*, dont le montant et la destination seront fixés par le Comité scientifique et qui seront attribués à des savants belges ou étrangers pour des travaux présentant une importance et un intérêt exceptionnels;

4° A l'organisation périodique des « *Conseils de Physique* » mentionnés à l'article 13;

5° Aux frais généraux de l'Institut.

Art. 17. — Les *Subsides et Bourses d'études* prévus aux paragraphes 1° et 2° de l'article précédent sont accordés par la Commission administrative qui pourra faire appel, pour se guider dans le choix qu'elle devra faire des titulaires, soit à l'opinion de savants belges, soit à l'avis de ceux des membres du Comité scientifique qu'elle jugera le mieux à même de la renseigner sur le mérite des candidats.

Les *Subsides extraordinaires* prévus par le paragraphe 3° seront accordés par la Commission administrative sur la proposition du

Comité scientifique, aux indications duquel elle sera tenue de se conformer pour autant que l'état des finances le permette. Une réserve spéciale sera créée à cet effet.

Art. 18. — Les savants auxquels un subside aura été accordé par le Comité scientifique seront tenus de le mentionner dans la publication des résultats de leurs recherches.

Le titulaire d'une bourse sera tenu de fréquenter un laboratoire désigné, du pays ou à l'étranger, ou bien de s'appliquer à des études théoriques sous la direction d'un savant désigné. Il remettra à la Commission administrative un rapport sur ses travaux dès que ceux-ci auront pris fin.

Art. 19. — Les frais généraux comprennent entre autres : les menues dépenses de chauffage, d'entretien des locaux et de garde des objets appartenant à l'Institut; les frais de secrétariat et les frais de bureau du secrétaire du Comité scientifique; les frais d'impression, éventuellement pour la publication de recherches qui auront été favorisées par l'Institut. Ils comprennent encore les dépenses, notamment les frais de voyage et de séjour, occasionnées par les réunions à Bruxelles du Comité scientifique, par celles du Conseil de Physique mentionné à l'article 10, et par les conférences que des savants pourront éventuellement être priés de venir faire à Bruxelles.

Art. 20. — Si le revenu annuel de l'Institut n'est pas complètement utilisé au cours de l'année, l'excédent pourra être reporté ou employé par la Commission administrative à des buts utiles au progrès de la science physique en Belgique ou à l'étranger.

Art. 21. — A partir du 30 juin 1949, la Commission administrative prendra les mesures qui seront nécessaires pour la liquidation de l'Institut. Elle continuera, pour autant que les circonstances le permettront, et avec le concours du Comité scientifique, à employer les ressources de l'Institut pour le but général indiqué à l'article 2, mais elle ne sera plus tenue de se conformer aux articles spéciaux de ces Statuts.

Si, dans cette dernière période de l'existence de l'Institut, des vacances se produisent dans le Comité scientifique, elles ne seront pas remplies.

La liquidation se terminera, en trois ans au plus, par le transfert à l'Université de Bruxelles de tout ce qui se trouvera encore dans la

possession de l'Institut, et par la dissolution du Comité scientifique et de la Commission administrative.

Art. 22. — Dans le cas où les dispositions de ces Statuts donneraient lieu à des doutes ou à des difficultés qu'on ne pourra résoudre d'une autre manière, la Commission administrative priera S. M. le Roi des Belges de prendre une décision.

DEUXIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE.

Les participants à ce Conseil scientifique, réuni à Bruxelles du 27 au 31 octobre 1913, étaient :

Président : le professeur H.-A. Lorentz, de Haarlem.

Membres :

les professeurs M. Brillouin et Mme Curie, de Paris ; G. Gouy, de Lyon; P. Langevin, de Paris;

les professeurs W. Barlow, de Stanmore; W.-H. Bragg, de Leeds; J.-H. Jeans, de Londres; W.-J. Pope, de Cambridge; E. Rutherford, de Manchester; J.-J. Thomson, de Cambridge ;

les professeurs E. Grüneisen, W. Nernst et H. Rubens, de Berlin; A. Sommerfeld, de Munich ; W. Voigt, de Göttingue; le président E. Warburg, de la Reichsanstalt, de Charlottenburg; le professeur W. Wien, de Wurzbourg;

les professeurs A. Einstein, M. v. Laue et P. Weiss, de Zurich ;

les professeurs F. Hasenöhrl, de Vienne; H. Kamerlingh Onnes, de Leyde; M. Knudsen, de Copenhague; R.-W. Wood, de Baltimore.

Les secrétaires, membres du Conseil, étaient le Dr R.-B. Goldschmidt, le Dr M. de Broglie, le Dr F.-A. Lindemann.

Les collaborateurs de M. Ernest Solvay, qui assistaient au Conseil, étaient les Drs Ed. Herzen et G. Hostelet, de Bruxelles.

LA

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

LA STRUCTURE DE L'ATOME

PAR M. J.-J. THOMSON.

PRÉFACE.

Je n'ai pas cherché à donner dans ce rapport un aperçu de la bibliographie relative à la structure de l'atome; mon but a été d'exposer quelques points pouvant servir de bons sujets de discussion; pour cette raison aussi, je n'ai pas hésité à introduire dans mon rapport quelques questions d'une nature plus spéculative qu'il n'aurait convenu de faire dans un exposé plus précis.

Constitution de l'atome.

La théorie moléculaire de la matière nous apprend que la matière de toute espèce est constituée par de petites particules, et que ces particules peuvent être divisées en un nombre limité de types, les atomes des éléments chimiques, au nombre de 80 ou plus. En groupant ces atomes de diverses façons, en leur attribuant des mouvements de diverse nature, nous essayons, dans la théorie moléculaire, d'expliquer les propriétés des innombrables variétés de la matière. Depuis l'origine de la science physique, la théorie moléculaire a été préférée, d'une façon générale, à la théorie opposée, dans laquelle la matière est considérée comme homogène. Non pas, jusque dans ces derniers temps du moins, parce qu'il existait l'un ou l'autre phénomène servant d'expérience cruciale entre les deux théories, car le fait est qu'il se passa beaucoup de temps avant qu'un pareil phénomène fût découvert.

mais parce que la théorie de l'homogénéité ne permettait pas d'expliquer les phénomènes physiques. Ce même sentiment nous empêche toutefois de nous sentir satisfaits de la théorie atomique sous la forme qui suppose l'existence d'une centaine environ d'espèces différentes d'atomes et qui attribue arbitrairement des propriétés à ces atomes, sans aucune possibilité de les expliquer. Nous sentons que nous avons besoin d'une théorie sub-atomique, une théorie qui serait à l'atome ce que la théorie atomique est à la matière ordinaire, une théorie dans laquelle les propriétés des différentes espèces d'atomes seraient expliquées comme la conséquence des arrangements différents d'un tout petit nombre de sub-atomes.

Les propriétés des atomes eux-mêmes suggèrent fortement une pareille théorie : la similitude de propriétés d'éléments, tels que le chlore, le brome et l'iode, le carbone et le silicium etc., confirme l'idée que leurs atomes ont quelque chose en commun : la loi périodique de la relation rythmique entre plusieurs propriétés de l'atome et le poids atomique accentue cette manière de voir, qui trouve une expression positive, bien que grossière, dans l'hypothèse de Proust, d'après laquelle les atomes des divers éléments seraient des agrégats d'atomes d'hydrogène.

Je crois bien que depuis quelque temps déjà il n'y a plus eu beaucoup de physiciens ou chimistes qui ne pensaient pas qu'on finirait par prouver que les atomes sont constitués d'éléments plus simples, bien que plusieurs d'entre eux aient pu douter que nous connaissions assez des propriétés des atomes pour être capables de soumettre une théorie à l'épreuve d'une façon assez satisfaisante, pour que sa considération ait quelque valeur pratique.

Dans ces dernières années, notre connaissance des atomes a considérablement augmenté et les nouveaux résultats nous donnent une grande quantité de renseignements sur la constitution de l'atome ; dans beaucoup de cas, ils sont même suffisamment précis pour servir de contrôle à l'une ou l'autre théorie que l'on pourrait émettre, concernant l'architecture d'après laquelle les atomes sont édifiés au moyen de ces constituants.

Commençons par considérer les données qui nous renseignent sur les matériaux composant l'atome. Nous savons que dans certaines conditions physiques, par exemple lorsqu'un gaz raréfié

conduit un courant électrique, ou quand des solides sont portés à une très haute température ou exposés à la lumière ultraviolette, la matière émet des particules négativement électrisées, dont la masse n'est que la 1700e partie de la masse d'un atome d'hydrogène. Au point de vue de la constitution de l'atome, la remarque la plus importante, peut-être, à faire au sujet de ces corpuscules, ou électrons, comme on a appelé ces particules négativement chargées, c'est qu'ils sont tous les mêmes, quelle que soit la source d'où ils sont issus. Les corpuscules de l'hydrogène, par exemple, sont identiques à ceux du plomb. Ainsi donc, le corpuscule est un constituant de l'atome de chaque élément et forme une des briques dans l'édifice de l'atome.

Nombre de corpuscules dans l'atome.

Nous avons à examiner ensuite combien il y a de ces particules dans chaque espèce particulière d'atomes. A cette fin, deux méthodes ont été employées. La première, et la plus satisfaisante, à mon avis, consiste à mesurer l'intensité du rayonnement Rontgen diffusé, produit par le passage d'un rayonnement Rontgen primaire énergique à travers un essaim d'atomes. Le rayonnement Röntgen diffusé est dû aux ondes émises par les corpuscules dans l'atome, lorsqu'ils sont affectés par les forces électriques dans le faisceau de rayons primaires. Si les rayons primaires sont notablement plus durs qu'une quelconque des radiations caractéristiques du gaz à travers lequel les rayons passent, il est aisé de montrer [1] que le rapport de l'énergie diffusée en un temps quelconque par le gaz, par unité de longueur du faisceau, à l'énergie dans le faisceau primaire passant à travers le gaz pendant ce temps est égal à $\frac{8\pi N e^4}{3m^2}$, où N est le nombre de corpuscules par centimètre cube du gaz, e la charge et m la masse du corpuscule; lorsque les rayons primaires ne sont pas très durs en comparaison du rayonnement caractéristique de la substance diffusant les rayons, cette formule

---

(1) J.-J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases*, p. 326.

doit être modifiée. Lorsqu'elle est applicable, nous voyons que le rapport de l'énergie dans le rayonnement diffusé à celle dans le faisceau primaire est indépendant de la dureté des rayons primaires; comme nous connaissons les valeurs de e et m, si nous mesurons ce rapport, nous avons des données suffisantes pour déterminer la valeur de N. Les premières mesures de l'énergie dans le rayonnement diffusé furent faites par Barkla [1], qui trouva que, pour les gaz légers, le rapport de l'énergie diffusée à l'énergie dans les rayons primaires est indépendant de la qualité de ces rayons; il trouva aussi que, pour les divers gaz, le rapport est proportionnel à la densité de ces gaz, ce qui signifie que, pour des gaz à la même température et sous la même pression, N est proportionnel au poids atomique. Or, comme dans ces circonstances il y a le même nombre de molécules de chaque gaz, le nombre de corpuscules dans les divers atomes est proportionnel au poids de ces atomes. Pour l'air à la pression atmosphérique et à 15° C., Barkla a trouvé que le rapport était 0,00025; posant $e = 1,55 \times 10^{-20}$, $\frac{e}{m} = 1,77 \times 10^{7}$, nous déduisons de l'équation

$$\frac{8\pi}{3}\frac{Ne^4}{m^2} = 0,00025$$

que

$$Ne = 6.$$

Si n est le nombre de molécules par centimètre cube dans un gaz à cette température et à cette pression,

$$ne = 0,4;$$

d'où

$$N = 15n,$$

de sorte que, dans chaque molécule d'air, il y a environ 15 corpuscules. Nous concluons de là que, dans un atome d'un gaz, le nombre de corpuscules est à peu près la moitié du poids atomique. Crowther [2] compara les intensités du rayonnement diffusé par un grand nombre de gaz différents; pour les gaz légers, il vérifia le résultat que le rapport de l'énergie des rayons

(1) BARKLA, *Phil. Mag.*, 6e série, t. VII, 1904, p. 543.

(2) CROWTHER, *Phil. Mag.*, 6e série, t. XIV, 1907, p. 653.

diffusés à celle des rayons primaires est indépendant de la qualité des rayons et que, sauf pour l'hydrogène, il est proportionnel au poids atomique du gaz. Pour l'hydrogène, il trouva que le rayonnement diffusé était à peu près 1,7 fois ce qu'il serait conformément à cette règle, l'air étant pris comme substance de comparaison. Ce résultat, s'il n'est pas dû à quelque impureté de l'hydrogène, a une très grande portée pour la question de la constitution de l'atome. Nous y reviendrons bientôt.

Une autre méthode de détermination du nombre de corpuscules dans l'atome est de mesurer l'angle moyen dont sont déviés les constituants d'un faisceau parallèle de particules électrisées et à mouvement rapide, lorsqu'elles passent à travers une lame de matière. Prenons le cas de corpuscules se mouvant rapidement, le cas des rayons β, par exemple. Ceux-ci sont déviés lorsqu'ils passent dans le voisinage d'un corpuscule et, quand un faisceau de particules qui, au début, se mouvaient dans la même direction, a passé à travers la plaque, la direction dans laquelle se meuvent les particules n'est plus la même pour toutes; elles s'étalent, certaines d'entre elles étant déviées plus que d'autres. Si l'on ne considère que les déviations produites par les corpuscules dans l'atome, en supposant que ceux-ci sont libres, on peut montrer [1] que la déviation moyenne des particules, après le passage à travers une plaque d'épaisseur d, est égale à

$$\frac{e^2}{mv^2}\sqrt{\frac{38}{25}N\pi d}.$$

où N est le nombre de corpuscules par unité de volume de la plaque, v la vitesse de la particule β, m sa masse et e sa charge. La véritable déflexion des particules β sera due à la partie positivement électrisée de l'atome tout aussi bien qu'aux corpuscules, et la grandeur de la déviation produite par cette cause dépendra de la façon dont l'électricité positive est distribuée dans l'atome : elle sera par exemple différente suivant que cette charge positive est distribuée uniformément dans un certain volume, ou qu'elle est constituée par un certain nombre de parties séparées, ou encore qu'elle est concentrée en un point. A ce sujet, l'in-

[1] J.-J. Thomson, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, t. XV, p. 465.

certitude est encore grande. En outre, la grandeur de la déflexion due aux corpuscules dans l'atome dépendra de la mesure dans laquelle ces corpuscules peuvent être considérés comme libres; si les forces agissant dans l'atome les retiennent si fermement au même endroit qu'ils ne s'en écartent pas notablement après avoir été en collision avec une particule β, ils feront dévier cette particule d'un angle plus grand qu'ils ne feraient s'ils étaient libres de se mouvoir sous l'action de la répulsion de la particule β. Pour ces motifs, la méthode est loin d'être aussi bien définie que la précédente. Crowther [1] fit une série de déterminations des déviations subies par les particules β en passant par de minces plaques. Il vérifia le résultat que la déviation moyenne varie en raison inverse du carré de la vitesse, et il appliqua ses résultats à la détermination du nombre de corpuscules dans l'atome, admettant que la charge positive était distribuée uniformément sur une sphère. Il trouva que, dans cette supposition, le nombre de corpuscules dans l'atome était proportionnel au poids atomique, mais ce nombre était considérablement plus grand que celui donné par la méthode précédente, car il était environ trois fois le poids atomique.

La partie positivement chargée de l'atome.

Il y a une très forte évidence que des corpuscules négativement chargés font partie de tous les atomes. La question se pose maintenant de savoir quels sont les autres constituants de l'atome. Ceux-ci doivent être électrisés positivement pour neutraliser les charges négatives des corpuscules.

Pouvons-nous trouver quelques indications de structure moléculaire dans cette partie-là de l'atome et pouvons-nous découvrir, dans les différents atomes, un constituant commun des parties positivement chargées ? Il est certain, me semble-t-il, que de pareils constituants existent, bien que l'évidence ne soit pas aussi flagrante que pour la partie négative. Cette évidence est de deux sortes: il y a d'abord l'évidence directe

[1] Crowther, *Proc. Roy. Soc.*, A, t. LXXXIV, 1911, p. [illegible].

qu'il y a des produits de désintégration communs de différentes espèces d'atomes; en second lieu, l'évidence fournie par les relations numériques qui existent entre les poids atomiques des divers éléments.

L'exemple le mieux connu de l'évidence de première espèce est celle donnée par les substances radioactives. Plusieurs substances radioactives émettent des particules α et, bien que les sources de particules α soient différentes, ces particules elles-mêmes sont toutes de même nature : ce sont des atomes d'hélium chargés positivement, quel que soit l'élément qui les ait émises. L'interprétation la plus simple de ce résultat, c'est que l'atome d'hélium est un constituant ordinaire des atomes des éléments radioactifs.

Pour ma part, je pense qu'il y a une grande certitude que d'autres atomes que ceux des éléments radioactifs peuvent être désintégrés, et que de l'hélium peut être obtenu comme un des produits.

J'ai trouvé que, quand des métaux sont bombardés par des rayons cathodiques à grande vitesse, de l'hélium est mis en liberté. Dans beaucoup de cas, la plus grande partie de cet hélium est du gaz qui a été absorbé par le métal. Mais il y a d'autres cas où cette explication est en défaut; c'est ainsi que j'ai pris des sels solubles du métal, que je les ai dissous dans de l'eau distillée, évaporé cette solution à siccité et répété l'opération une douzaine de fois, et cependant, malgré que le sel ait été traité de cette façon, il abandonne au bombardement par les rayons cathodiques de l'hélium en quantités suffisantes pour être aisément décelées par la méthode des rayons positifs. De même, certains sels tels que KI peuvent être obtenus en permettant aux vapeurs de leurs constituants de se combiner directement à l'état gazeux. Dans ce processus, il ne paraît pas qu'il y ait un semblant d'absorption d'hélium, et pourtant, des sels produits de cette façon donnent de l'hélium lorsqu'ils sont bombardés. Les métaux alcalins et spécialement le potassium donnent, à ce que j'ai pu observer, la plus grande quantité d'hélium, mais d'autres substances le fournissent aussi en quantités appréciables. C'est ainsi que j'ai obtenu de l'hélium en partant de sels d'argent traités de la façon décrite.

Dans plusieurs cas, j'ai aussi observé des traces de néon. Si dans ces cas l'émission d'hélium est due à la désintégration des atomes des éléments, l'atome d'hélium peut être regardé comme un constituant d'autres atomes, peut-être de tous les atomes dont le poids atomique est plus grand que 4. Comme tous les poids atomiques ne sont pas des multiples de 4, il faut qu'il y ait des constituants de pareils atomes autres que l'hélium. Dans ces cas, la méthode du bombardement donne des résultats qui ne sont pas décisifs quant aux autres constituants. Quand les substances sont bombardées par des rayons cathodiques, nous trouvons une quantité considérable d'hydrogène dans le tube qui les contient. Mais, dans de pareils tubes à vide, on peut toujours trouver de l'hydrogène, celui-ci pouvant provenir d'humidité présente dans le gaz ou condensée sur les parois du tube, d'hydrocarbures abandonnés par la graisse sur les joints ou par des impuretés sur le verre, ou encore des électrodes; voilà pourquoi nous ne pouvons, sans expériences quantitatives développées, qui manquent encore pour le moment, déduire, des expériences où des substances sont bombardées par des rayons cathodiques, des conclusions définitives quant à la source de cet hydrogène [1].

Nous pouvons obtenir quelques indications quant aux constituants de l'atome, en considérant le poids atomique des éléments chimiques. Chaque nombre entier doit être de l'une des formes suivantes $4n$, $4n-1$, $4n-2$, $4n-3$, où n est un nombre entier. Or, si nous groupons les quarante premiers nombres entiers en quatre colonnes, en plaçant ceux de la forme $4n$ dans

---

(1) La persistance de l'hydrogène dans des tubes à vide est un phénomène très remarquable. Lorsqu'on analyse le gaz dans de pareils tubes par la méthode des rayons positifs, on trouve invariablement de l'hydrogène, à moins qu'on ne laisse passer constamment un courant d'oxygène à travers le tube, et, dans ce cas, la raison pour laquelle on ne voit pas d'hydrogène est probablement celle-ci, que tout ce gaz a été attaqué par l'oxygène et transformé en vapeur d'eau. Dans les mêmes circonstances, on ne peut pas déceler de vapeur de mercure dans le tube, malgré qu'il soit relié à une pompe à mercure; la vapeur de mercure aussi bien que l'hydrogène a été attaquée par l'oxygène. Lorque l'hydrogène semble avoir été éliminé du tube par l'action de l'oxygène, l'hydrogène refait presque immédiatement son apparition dès que le courant d'oxygène est arrêté.

la première, ceux de la forme $4n+1$ dans la seconde et ainsi de suite, écrivant d'ailleurs en chiffres romains tout nombre qui correspond au poids atomique d'un élément et en chiffres arabes tous les autres, nous obtenons le résultat suivant :

$4n$.	$4n+1$.	$4n+2$.	$4n+3$.
IV (He. 0)	I (H.)	2	3
8	5	6	VII (Li. 1)
XII (C. 4)	IX (Gl. 2)	10	XI (B. 3)
XVI (O. 6)	13	XIV (N. 5)	15
XX (Ne. 0)	17	18	XIX (Fl. 7)
XXIV (Mg. 2)	21	22	XXIII (Na. 1)
XXVIII (Si. 4)	25	26	XXVII (Al. 3)
XXXII (S. 6)	29	30	XXXI (P. 5)
36	33	34	XXXV (Cl. 7)
XL (Ca. 2)	37	38	XXXIX (K. 1)

Nous voyons, d'après cette liste, qu'à très peu d'exceptions près, les poids atomiques des éléments les plus légers sont de la forme $4n$, ou $4n+3$. Parmi les 20 nombres de cette forme, il n'y en a que 4, peut-être même 3 seulement, qui ne sont pas des poids atomiques d'éléments, tandis que des 20 nombres restants, de la forme $4n+1$ ou $4n+2$, il n'y en a que 3 qui correspondent à des poids atomiques d'éléments, et l'un de ceux-ci est l'hydrogène.

En outre, si nous considérons les 8 groupes de Mendeléeff dans lesquels les éléments sont divisés, nous voyons que, que nous prenions les nombres de la forme $4n$ ou ceux de la forme $4n+3$, une augmentation du poids atomique de 4 entraîne une augmentation de 2 de l'ordre du groupe auquel l'élément appartient : c'est ainsi que XII, le carbone, est dans le groupe 4 ; XVI, l'oxygène, dans le groupe 6 ; XXVIII, le silicium, dans le groupe 4 ; XXXII, le soufre, dans le groupe 6 ; et ainsi de suite, et la même chose est vraie pour les nombres du type $4n+3$. Le fait que les poids atomiques sont ou bien de la forme $4n$, ou bien de la forme $4n+3$, fait supposer que les atomes des éléments à valence paire ont comme noyaux positifs des agrégats d'un certain nombre d'atomes d'hélium, alors que ceux des atomes à valence impaire sont des agrégats d'un certain nombre d'atomes d'hélium avec trois atomes d'hydrogène.

Pour les éléments à poids atomique plus grand que 40, les relations arithmétiques entre les poids atomiques cessent d'être aussi régulières qu'elles le sont dans le cas des éléments les plus légers. Une raison de ce fait peut être celle-ci, qu'il est possible que l'agrégation qui a lieu à l'intérieur de l'atome peut être accompagnée d'une légère variation de masse. Ce changement deviendra plus grand à mesure que le nombre d'atomes d'hélium augmente, jusqu'à ce que, pour les éléments les plus lourds, le poids atomique cesse d'être un indicateur exact du nombre de parties de l'atome. Mais il y a des indications qu'à partir ou dans les environs du poids atomique 40, il se produit une rupture plus importante dans la loi de structure de l'atome. Ainsi, au-dessous du poids atomique 40, un accroissement de 16 dans le poids atomique nous amène à un élément ayant des propriétés chimiques semblables à celles de l'élément dont nous sommes partis. Li, Na et K, C et Si, O et S, He et Ne, sont tous des exemples de ce fait. Au delà du poids atomique 40, il faut un accroissement du poids atomique presque trois fois plus grand avant d'arriver à un élément ayant des propriétés chimiques semblables; Rb, par exemple, le métal alcalin venant après K, a un poids atomique de 85,4 et le suivant, le cæsium, en a un de 133. Le sélénium, l'élément le plus proche parent du soufre, a un poids atomique de 79,2; le strontium, le métal le plus rapproché du calcium, a un poids atomique de 87,5 et ainsi de suite.

Le tableau de Mendeléeff présente aussi des signes de discontinuité vers cet endroit, car c'est là à peu près que les longues périodes doivent être introduites pour placer les éléments à propriétés chimiques similaires dans les mêmes colonnes verticales.

La loi suivant laquelle sont groupées les parties de l'atome, semble subir un changement discontinu à peu près à cet endroit dans la série des éléments lourds. Nous pouvons illustrer une telle espèce de discontinuité par un exemple physique. Considérez la façon dont se disposent un certain nombre de corpuscules négatifs, lorsqu'ils sont en équilibre sous l'effet de leurs répulsions mutuelles et de l'attraction d'une force centrale directement proportionnelle à la distance. Lorsque le nombre des corpuscules ne dépasse pas 5, ils se disposent sur un simple anneau aux som-

mets d'un polygone régulier : c'est-à-dire que trois corpuscules se placent aux sommets d'un triangle équilatéral, quatre aux sommets d'un carré, cinq à ceux d'un pentagone régulier. Mais, quand il y a plus de cinq corpuscules, la loi de disposition change subitement. Ainsi, par exemple, six corpuscules ne se placent pas aux coins d'un hexagone régulier, mais cinq vont aux coins d'un pentagone régulier, tandis que le sixième est au centre ; la disposition en deux anneaux subsiste jusqu'à ce que le nombre de corpuscules soit 17 : à ce moment, la loi change de nouveau et nous avons besoin de trois anneaux pour faire un arrangement stable. De même, si le noyau d'un atome était constitué d'atomes d'hélium électrisés positivement, la façon dont ces atomes se groupent pourrait changer d'une facon discontinue dès que le nombre d'atomes d'hélium dépasserait une certaine valeur, et, à cet endroit, il y aurait une certaine discontinuité dans la relation entre les propriétés de l'atome et le poids atomique. Si, par exemple, les systèmes positivement chargés formant le noyau positif des atomes se séparent en groupes lorsque le nombre de pareils systèmes dépasse une certaine valeur, les effets chimiques produits par l'addition d'un autre système positif au noyau à ce moment pourraient être fort différents de ceux dus au système additionnel à un moment antérieur.

On pourrait m'opposer qu'il n'est pas probable qu'un système très stable comme un atome puisse être formé par l'agrégation d'atomes aussi inertes que ceux de l'hélium. Si deux atomes d'hélium, pourrait-on dire, n'ont pas d'affinité suffisante l'un pour l'autre pour former une molécule, est-il vraisemblable qu'ils puissent s'allier au point de former une chose aussi stable que l'atome d'un élément chimique ?

Cette objection ne me paraît pas valable, car, bien que pour la facilité nous donnions aux matériaux dont sont édifiés les atomes le nom d'atomes d'hélium positivement chargés, nous ne devons pas oublier que, selon toute probabilité, les propriétés de l'atome d'hélium chargé sont tout à fait différentes de celles de l'atome neutre non chargé. Même si nous regardons l'atome d'hélium neutre comme l'élément qui sert à construire d'autres atomes, *plus* la charge électrique nécessaire à le neutraliser, il est aisé de concevoir que deux pareils atomes d'hélium puis-

sent exercer l'un sur l'autre des forces très petites, s'ils sont placés dans des conditions où les corpuscules ne soient jamais détachés des atomes, et que, par une nouvelle disposition des corpuscules négativement électrisés, on puisse édifier, au moyen des deux noyaux chargés positivement et des particules chargées négativement, un système dans lequel toutes les parties seraient solidement liées ensemble.

Il est possible que nous puissions faire la distinction entre diverses espèces de noyaux positifs d'une façon telle que celle-ci. Les expériences sur la diffusion des rayons Röntgen par les éléments les plus légers indiquent que, d'une façon grossière du moins, le nombre des corpuscules dans un atome est proportionnel au poids de cet atome, et il y a, dans les expériences de Crowther, quelques indications de ce fait que le nombre des corpuscules dans l'atome d'hydrogène excède celui indiqué par cette règle. Il est possible que des expériences soignées sur le rayonnement diffusé apprennent que l'écart à la loi de proportionnalité au poids atomique est lié aux propriétés chimiques de l'élément. Car, nous avons vu que le poids atomique de la grande majorité des éléments les plus légers peut être mis sous l'une des formes $4n$ ou $4n+3$. La première forme peut être regardée comme une agrégation de n particules α ou atomes d'hélium. Si nous supposons qu'un atome d'hélium ne contient que deux corpuscules, c'est-à-dire que tous les corpuscules en sont chassés lorsqu'il est lancé avec une grande vitesse comme particule α, alors, si l'atome contient n atomes d'hélium, c'est-à-dire si son poids atomique est $4n$, le nombre des corpuscules dans l'atome serait $2n$, soit la moitié du poids atomique; de cette façon, pour tous les éléments de ce type, le nombre de corpuscules serait proportionnel au poids atomique. Considérez maintenant les éléments dont les poids atomiques sont de la forme $4n+3$, et qui peuvent être regardés comme constitués de n atomes d'hélium et de 3 d'hydrogène; les n atomes d'hélium donneraient $2n$ corpuscules, les 3 d'hydrogène 3 corpuscules; le nombre total de corpuscules serait $2n+3$ ou $\frac{A+3}{2}$, A étant le poids atomique. Donc, pour ce type d'éléments, le nombre de corpuscules ne serait pas exactement proportionnel au poids ato-

mique, bien que, si le poids atomique est grand, la différence ne soit pas considérable. Si nous calculons, de cette façon, le nombre de corpuscules dans quelques-uns des éléments les plus légers, nous obtenons les résultats suivants :

Élément	H	He	Li.	C.	O.	Fl.	Na	Cl.
Nombre de corpuscules ..	1	2	5	6	8	11	13	19

Le résultat le plus remarquable de ce tableau c'est la grandeur du nombre de corpuscules dans l'hydrogène par rapport à son poids atomique : il a deux fois le nombre normal. Les mesures de Crowther du rayonnement Röntgen diffusé ont donné 1,7 fois le nombre normal pour l'hydrogène. Mais, outre celui-là, il y a encore d'autres cas où les relations entre la façon dont l'hydrogène se conduit électriquement et son poids atomique sont anomales. C'est bien ce que nous pouvons attendre d'après les considérations précédentes, puisque le rapport entre le nombre de corpuscules et le poids atomique est plus grand que pour tout autre élément connu.

Configuration de l'atome.

La discussion faite dans le dernier Chapitre conduit à cette conclusion, que l'atome est formé de corpuscules négativement chargés, de masse uniforme et portant des charges électriques égales, et de charges d'électricité positive. Ces dernières se présentent sous un nombre limité de formes, peut-être pas plus de deux. L'une de ces formes est celle de particules α, c'est-à-dire d'atomes d'hélium ayant perdu deux corpuscules, l'autre est celle d'un atome d'hydrogène ayant perdu un corpuscule. Il semble qu'il y ait certaines raisons de croire que, dans les atomes les plus légers du moins, les atomes d'hydrogène se présentent en groupes de trois. Voilà quels sont les matériaux aux moyens desquels, dans cette hypothèse, les atomes sont construits.

Nous devons passer maintenant à la question de la configuration de l'atome, c'est-à-dire de la façon dont les parties positive et négative se disposent, lorsqu'elles sont dans un état d'équi-

libre. Cette disposition dépendra des forces que les systèmes exercent l'un sur l'autre à l'intérieur de l'atome, et par conséquent à des distances inférieures à 10^{-8} centimètre. Or, nous n'avons pas de preuve directe de la loi de force entre deux corps électrisés, lorsque la distance qui les sépare est aussi petite, ni quand les charges électriques sont aussi petites que celles des corpuscules et des particules positives. L'ancienne preuve en faveur de la loi du carré de la distance était déduite de la considération de cas où les charges électriques sont des millions et des millions de fois celles que nous considérons maintenant, et agissent à des distances énormes en comparaison de celles dont nous disposons à l'intérieur de l'atome. Il est donc important d'examiner si nous pouvons obtenir quelque preuve de la validité de la loi de l'inverse du carré dans le cas où les corps chargés sont des corpuscules ou des particules positives, placées à des distances comparables à celles qui existent dans les atomes.

Considérons d'abord le cas de la force agissant entre deux corpuscules. Pour soumettre celui-ci à l'épreuve, nous devons trouver l'un ou l'autre phénomène dans lequel cette force intervient le plus directement possible. Prenez le cas d'un rayon cathodique ou d'une particule β passant par un gaz. Nous savons : 1° que la particule est déviée et 2° que des corpuscules sont chassés hors des atomes du gaz à travers lequel la particule passe. L'explication la plus naturelle de ces effets est celle-ci, que la particule mobile est repoussée par les corpuscules dans les atomes qu'elle traverse et est donc déviée, et qu'elle communique aussi à quelques-uns des corpuscules dans les atomes une quantité suffisante d'énergie pour leur permettre de s'échapper de l'atome. Voyons ce que seraient les lois de ces effets si la loi de force était celle de l'inverse du carré de la distance. Nous pouvons démontrer facilement [1] que si une particule chargée de masse M_1 et de charge e se meut avec une vitesse V vers une autre particule de masse M_2 et de charge E, primitivement en repos, et si d est la perpendiculaire abaissée du centre de la seconde particule sur la direction initiale du mouvement

[1] Voir J. J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases*, p. 378.

de la première, nous avons

$$Q = \frac{\frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} T}{1 + \frac{d^2 V^4}{e^2 E^2} \left(\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right)^2},$$

où Q est l'énergie communiquée à la particule dans l'atome, $T = \frac{1}{2} M_1 V^2$ l'énergie cinétique de la particule β au moment de sa projection. Le corpuscule dans l'atome est supposé libre de toute contrainte et capable de se mouvoir librement lorsqu'il est repoussé par la particule β. Si φ est l'angle dont la parcule β est déviée,

$$\tan g \varphi = \frac{M_2 \sin \theta}{M_1 + M_2 \cos \theta},$$

où

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \frac{d V^2}{e E}.$$

Dans le cas d'une rencontre entre deux corpuscules, $M_1 = M_2$ et $e = E$, de sorte que

$$Q = \frac{T}{1 + \frac{T^2 d^2}{e^4}},$$

$$\varphi = \frac{\theta}{2} \qquad \text{et} \qquad \cot \frac{\theta}{2} = \frac{d T}{e^2}.$$

Pour que la particule β puisse être déviée, par un seul choc, d'un angle de grandeur $\frac{\theta_1}{2}$, il faut que d ne dépasse pas

$$\frac{e^2}{T} \cot \frac{\theta_1}{2}.$$

Le nombre des chocs subis par une particule β sur un centimètre, et pour lesquels d ne dépasse pas cette valeur, est $n \pi d^2$, où n est le nombre de corpuscules par centimètre cube. En substituant la valeur de d, nous trouvons que le nombre de chocs est égal à

$$\frac{n \pi e^4}{T^2} \cot^2 \frac{\theta_1}{2},$$

ou bien, si le gaz à travers lequel la particule se meut est à la temrature et à la pression normales, et qu'il y ait donc $2{,}8 \times 10^{19}$

molécules par centimètre cube, le nombre des chocs est

$$2p\pi \frac{e^4}{T^2} \times 2,8 \times 10^{19} \cot^2 \frac{\theta_1}{2},$$

si p est le nombre de corpuscules dans un atome du gaz.

Posant

$$\frac{e}{m} = 5,3 \times 10^{17}, \qquad e = 4,8 \times 10^{-10},$$

nous trouvons que le nombre de chocs par centimètre est égal à

$$p \times \frac{3,815 \times 10^{47}}{V^4} \cot^2 \frac{\theta_1}{2}.$$

Le Tableau suivant donne, pour différentes valeurs de ψ, les distances en centimètres qu'une particule β dont la vitesse est de $2,10^{10}$ cm : sec doit parcourir dans l'air à pression atmosphérique avant de subir dans un seul choc une déviation d'au moins ψ degrés; pour p on a pris la valeur 7,5.

ψ.	Distance.
°	cm
18	60
14	34
10	17
6	6
2	0,66

Le Tableau suivant fait connaître les valeurs correspondantes dans le cas d'une particule cathodique dont la vitesse est 5.10^9 cm : sec.

ψ.	Distance.
°	cm
45	2,2
35	1,1
25	0,5
15	0,16
5	0,017

Les déviations que subit une particule β, lorsqu'elle se meut à travers l'air, sont admirablement montrées par la méthode des brouillards de C.-T.-R. Wilson, dans laquelle les trajectoires des particules qui se meuvent à travers l'air à pression atmo-

sphérique peuvent être photographiées. Dans son travail [1], Wilson communique des photographies des trajectoires des particules libérées par les rayons Röntgen, lorsqu'ils tombent sur les molécules d'air, et aussi des particules β émises par le radium. Dans le premier cas, bien que la courbure soit continue dans la plus grande partie de la course, ce qui montre que l'inflexion est due à une superposition d'un certain nombre de déviations très petites, il y a de temps en temps des variations brusques, comme il s'en présenterait si les particules étaient déviées d'un angle fini dans un seul choc. Cela est tout à fait d'accord avec les résultats donnés par la formule précédente et la grandeur des déviations semble, autant que cela puisse être déduit d'une inspection générale des photographies, être de l'ordre de grandeur indiqué par la théorie. Dans le cas de la particule β, on ne voit pas de changements brusques de direction, mais il y a bien une courbure très appréciable du chemin suivi.

Considérons maintenant l'ionisation produite par la particule mobile. L'explication la plus naturelle de l'ionisation du gaz par les particules mobiles est celle-ci, que ces particules communiquent à quelques-uns des corpuscules, dans les atomes, une quantité d'énergie suffisante pour les mettre en liberté. Si W est cette énergie, comme Q, l'énergie communiquée à un corpuscule est donnée par l'équation

$$Q = \frac{T}{1 + \frac{T^2 d^2}{e^4}},$$

Q ne sera pas aussi grand que W, à moins que

$$d^2 < \frac{e^4}{T^2}\left(\frac{T}{W} - 1\right).$$

Le nombre de chocs que la particule subit par unité de longueur de sa trajectoire, pour lequel d satisfait à cette condition, est égal à

$$n \pi d^2,$$

c'est-à-dire à

$$\frac{n \pi e^4}{T^2}\left(\frac{T}{W} - 1\right).$$

---

(1) Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, A, t. LXXXVII, 1912, p. 277.

Cette expression doit représenter le nombre d'ions produits par une particule β par unité de longueur de la trajectoire. L'expression a une valeur maximum lorsque $T = W$ et, lorsque T est grand en comparaison de W, le nombre des ions varie en raison inverse de l'énergie cinétique de la particule mobile. Des déterminations des nombres d'ions, produits par des particules négativement chargées se mouvant à des vitesses différentes, ont été faites par Durack (1), Glasson (2), Kossel (3) et Bloch (4). Elles sont d'accord avec les formules précédentes aux points de vue suivants.

Elles indiquent qu'il y a une vitesse particulière de la particule pour laquelle l'ionisation est maximum et que, lorsque la vitesse est très grande, l'ionisation par unité de longueur de la trajectoire est inversement proportionnelle à l'énergie cinétique de la particule.

Il y a cependant un sérieux désaccord entre les valeurs de l'énergie cinétique pour laquelle l'ionisation est maximum, telle qu'elle est indiquée par cette théorie, et celles fournies par l'expérience. Conformément à la théorie, l'ionisation est maximum lorsque $T = 2W$. Or W, le travail nécessaire pour ioniser un gaz, est égal, d'après de récentes déterminations, à l'énergie acquise par la charge atomique pendant la chute à travers une différence de potentiel d'environ 11 volts, de sorte que des particules chargées négativement, projetées par une différence de potentiel d'environ 22 volts, devraient donner le maximum d'ionisation. Mais les expériences démontrent que le maximum d'ionisation se produit pour des différences de potentiel de plusieurs centaines de volts. Becker a supposé que cela provenait de ce que les particules les plus lentes n'étaient pas capables de pénétrer bien loin dans l'atome, de sorte que le nombre de corpuscules exposés à l'influence des particules les plus lentes devait être moindre que le nombre de ceux affectés par les plus rapides, qui peuvent traverser tout droit l'atome.

---

(1) Durack, *Phil. Mag.*, 6e série, t. IV, 1902, p. [illegible].

(2) Glasson, *Phil. Mag.*, 6e série, t. XXII, 1911, p. 647.

(3) Kossel, *Ann. der Phys.*, t. XXXVII, 1912, p. [illegible].

(4) Bloch, *Ann. der Phys.*, t. XXXVIII, 1912, p. [illegible].

Cela ferait que n qui entre dans l'expression à la page 17 est une fonction de T et augmenterait la valeur de T pour le maximum d'ionisation.

La quantité d'énergie communiquée à un corpuscule dans un atome dépendra dans une très forte mesure du degré de liberté de ce corpuscule; si celui-ci est solidement tenu dans une position déterminée par les forces agissant dans l'atome, il recevra très peu d'énergie quand il est frappé par les particules mobiles. L'effet d'une contrainte de cette nature peut, jusqu'à un certain point, être représenté par un accroissement de masse du corpuscule dans l'atome. L'influence d'un pareil accroissement sur la valeur de Q peut être exprimée à l'aide de la formule à la page 15. Nous voyons d'après cela que, lorsque la masse de la particule frappée est très grande en comparaison de celle de la particule qui frappe, il n'y a pas de transport d'énergie d'une particule à l'autre. La particule mobile est déviée, mais elle ne perd pas d'énergie. Il doit arriver quelque chose de semblable lorsque le corpuscule dans l'atome, au lieu d'avoir une grande masse, est fermement attaché à un autre système de corpuscules. Dans ce cas, il y aura peu d'énergie transmise, à moins que l'action exercée par la particule mobile sur la particule fixe ne soit suffisamment intense pour la détacher de celles auxquelles elle était reliée.

Si nous ne considérons pas uniquement le degré d'ionisation produit par les particules mobiles, mais également la répartition des vitesses sur les corpuscules mis en liberté par ces particules mobiles, nous rencontrons un désaccord apparent entre la théorie et les résultats de l'expérience. D'après la théorie, le nombre des corpuscules qui, par chocs, ont acquis une quantité d'énergie plus grande que Q est proportionnel à

$$\frac{1}{T^2}\left(\frac{T}{Q}-1\right).$$

Bien que cette expression diminue lorsque Q augmente, elle ne le fait pas très rapidement. Cependant, conformément aux expériences de Lenard, il n'y a que quelques-unes des particules cathodiques secondaires (s'il y en a) qui possèdent une énergie plus grande que celle qui correspond à peu près à 10 volts,

tandis qu'il y en a un nombre très considérable qui ont à peu près cette énergie. Les raisons pour lesquelles on arrive à cette conclusion sont qu'on ne peut pas trouver de preuve pour montrer que les corpuscules rejetés par les particules primaires possèdent assez d'énergie pour ioniser le gaz; ils l'auraient pourtant si leur énergie était supérieure à celle due à une chute de potentiel de 10 volts. Si ces résultats étaient confirmés, ils indiqueraient que la plus grande partie des corpuscules émis par l'atome quittent ce dernier avec la même vitesse et que cette vitesse est indépendante de celle de la particule mobile, un résultat qu'il serait difficile d'expliquer si l'expulsion était simplement due à la répulsion entre les corpuscules mobiles et ceux de l'atome. Nous pourrions cependant expliquer ce résultat en supposant que la plus grande partie des particules cathodiques secondaires sont libérées non pas par le fait qu'elles reçoivent une grande quantité d'énergie dans un seul choc, mais par suite de l'accumulation de petites quantités d'énergie reçues dans plusieurs collisions. Lorsque l'énergie accumulée atteint une certaine valeur, qui est indépendante de l'énergie de la particule primaire, la particule cathodique s'échappe et sort avec une énergie constante. Bohr [1] a examiné l'effet de chocs entre une particule mobile et des corpuscules dans l'atome lorsque les derniers, au lieu d'être en repos, décrivent des orbites circulaires avec une vitesse angulaire constante. Il suppose d'ailleurs que les rayons de ces orbites sont petits en comparaison de la distance d et que la vitesse des corpuscules dans leur orbite est petite en comparaison de celle des particules mobiles.

Effets produits par les chocs entre particules positivement chargées et les corpuscules dans les atomes.

Dans ce cas, M_1, la masse de la particule mobile, est très grande en comparaison de M_2, celle du corpuscule dans l'atome. Or,

[1] Bohr, *Phil. Mag.*, 6e série, t. XXV, 1913, p. 10.

s'il en est ainsi, les équations de la page 15 donnent

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{M_2}{M_1}\sin\theta,$$

$$\cot\frac{\theta}{2} = \frac{M_2\, d V^2}{e E},$$

$$Q = \frac{\dfrac{4 M_2 T}{M_1}}{1 + \left(\dfrac{M_2 T}{M_1}\right)^2 \dfrac{4 d^2}{e^2 E^2}}.$$

Soit T' l'énergie cinétique d'un corpuscule se mouvant avec la vitesse de la particule positivement chargée. Alors, comme

$$T' = \frac{M_2 T}{M_1},$$

$$\cot\frac{\theta}{2} = \frac{2 T' d}{e E},$$

$$Q = \frac{4 T'}{1 + \dfrac{4 T'^2 d^2}{e^2 E^2}}.$$

Ainsi donc le nombre des corpuscules qui acquièrent une quantité d'énergie plus grande que Q d'une particule α par centimètre de trajectoire est

$$\frac{\pi n e^2 E^2}{4 T'^2}\left(\frac{4 T'}{Q} - 1\right),$$

et, si W est l'énergie qu'il faut à un corpuscule pour s'échapper d'un atome, le nombre d'ions produits par centimètre par une seule particule α est

$$\frac{\pi n e^2 E^2}{4 T'^2}\left(\frac{4 T'}{W} - 1\right).$$

Les particules α des substances radioactives transportent une charge électrique dont la grandeur est deux fois celle d'un corpuscule. Il s'ensuit que $e = 2E$ et le nombre d'ions par centimètre est égal à

$$\frac{\pi n E^4}{T'^2}\left(\frac{4 T'}{W} - 1\right).$$

Si nous comparons ceci avec les expressions trouvées pour l'io-

nisation par des particules β, nous voyons que l'ionisation produite par une particule α, lorsque T' est grand en comparaison de W, est quatre fois celle produite par une particule β se mouvant à la même vitesse que la particule α et varie en raison inverse de l'énergie cinétique de la particule α. La particule α la plus lente pouvant produire une ionisation est telle que

$$T' = \frac{W}{4},$$

de sorte que T, l'énergie cinétique de la particule α, est

$$\frac{1}{4}\frac{M_1}{M_2}W.$$

Admettant que la masse du corpuscule est $\frac{1}{1,7 \times 10^3}$ fois celle d'un atome d'hydrogène et que la masse de la particule α est quatre fois celle d'un atome d'hydrogène, nous voyons que

$$T = 1,7 \times 10^3 W.$$

Si W correspond à 11 volts, T correspondra à 19000 volts environ et se rapporterait à une particule se mouvant à une vitesse d'environ 10^8 cm : sec. Si la particule mobile, au lieu d'être une particule α, était un atome d'hydrogène chargé positivement, l'énergie qu'elle devrait avoir pour ioniser le gaz serait d'environ 4750 volts. Il semble qu'il y ait toutes raisons de penser qu'une particule positivement chargée peut ioniser un gaz quand son énergie cinétique est beaucoup plus petite que cette valeur. Townsend ([1]), par exemple, estime cette valeur à 70 volts seulement. L'estimation la plus élevée, celle de Baerwald ([2]), n'est encore que de 950 volts. L'ionisation que nous avons considérée est celle due au détachement d'un corpuscule de l'atome et cette espèce d'ionisation est probablement celle qui requiert la moindre énergie. Mais, par sa masse très petite, le corpuscule n'est capable d'absorber qu'une fraction excessivement petite de l'énergie de l'atome de grande masse qui le frappe. Par contre, si l'ionisation se produit par le détachement de l'atome d'un

([1]) TOWNSEND, *Phil. Mag.*, 6e série, t. VI, 1903, p. 598.

([2]) BAERWALD, *Ann. der Phys.*, t. XLI, 1913, p. 643.

système de masse plus grande que le corpuscule, par exemple un système de masse comparable à celle d'une particule α, alors, bien que ce système demande beaucoup plus d'énergie pour être détaché de l'atome qu'un corpuscule, en vertu de sa plus grande masse il serait néanmoins capable d'absorber une fraction beaucoup plus grande de l'énergie de la particule α et cet avantage pourrait contre-balancer, et au delà, la quantité d'énergie plus grande exigée pour la dissociation. Ainsi, une particule α serait capable de céder à une particule de même masse pratiquement toute son énergie, de sorte que l'énergie que la particule α doit posséder pour détacher une autre particule α doit tout simplement être égale au travail à faire pour extraire une particule de l'atome, alors que, pour détacher un corpuscule, la particule α doit posséder une énergie égale au moins à 400 fois le travail nécessaire pour libérer le corpuscule. Le fait que des particules chargées positivement peuvent ioniser un gaz, alors même que leur énergie est beaucoup plus petite que celle qu'il faudrait pour détacher un corpuscule, suggère l'idée que l'ionisation par des particules α peut, dans certains cas, avoir un autre caractère que celle produite par des particules β. Si les particules positives sont très nombreuses, alors, comme dans le cas des particules cathodiques (p. 20), l'ionisation peut avoir lieu par suite de l'accumulation des énergies provenant d'un grand nombre de chocs et il n'est pas nécessaire que l'énergie communiquée par un seul choc soit égale à W, ni que l'énergie de chaque particule positive soit égale à $\frac{M_1 W}{4 M_2}$.

La répartition de l'énergie entre les corpuscules mis en liberté par le passage des rayons α à travers la matière a été mesurée par Baerwald [1]. Celui-ci trouve que l'énergie de ces corpuscules atteint un maximum représenté par 20 volts environ et que le nombre de celles qui ont une énergie cinétique plus grande est trop petit pour être appréciable. Il y a donc dans le cas de l'ionisation par des particules α le même manque de corpuscules secondaires à grande vitesse que nous avons observé dans le cas de l'ionisation par des particules β. Tou-

---

[1] BAERWALD, *Ann. der Phys.*, t. XLI, 1913, p. 643.

tefois, Bumstead [1] a montré tout récemment que des particules ayant des vitesses croissant d'une façon continue depuis des valeurs très petites jusqu'à $2,7 \times 10^9$ cm : sec, et ayant des énergies allant jusqu'à des valeurs représentées par 2000 volts environ, sont émises lorsque des particules α viennent frapper des métaux.

Déviation de particules α.

L'angle φ dont une particule α est déviée par un choc avec un corpuscule est donné par l'équation

$$\operatorname{tang} \varphi = \frac{M_2}{M_1} \sin \theta,$$

avec

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{M_2 \, d V^2}{e E}.$$

Comme M_2 est très petit en comparaison de M_1, la déviation des particules α par les corpuscules dans les atomes doit être excessivement faible en comparaison de celle des particules β. Et c'est aux chocs avec d'autres parties de l'atome que nous devons attribuer les déviations que les particules α subissent lorsqu'elles passent à travers la matière. De temps en temps on voit que la direction dans laquelle se meuvent les particules α change brusquement, comme si leur trajectoire était déviée d'un angle fini par une seule rencontre avec une molécule. La grandeur de la déviation prouve que si elle est due aux forces électriques exercées sur la particule α par un corps chargé avec lequel elle entre en collision, à la fois la charge et la masse de ce corps doivent être grandes en comparaison des quantités correspondantes d'une particule α. Ceci a conduit le professeur Rutherford à considérer toute la charge positive et pratiquement toute la masse de l'atome comme concentrée en un volume excessivement petit au centre de l'atome, c'est-à-dire que le rayon de la région dans laquelle la masse est supposée concentrée est excessivement petit par rapport à 10^{-8} cm le rayon conventionnel de l'atome. La répulsion de cette

(1) Bumstead, *Phil. Mag.*, 6e série, t. XXVI, 1913, p. 233.

grande charge sur une particule α passant tout près est, regardée comme la cause des irrégularités qui se présentent par intervalles dans les trajectoires de ces particules.

Si ces irrégularités dans la trajectoire des particules α sont dues aux répulsions d'une charge égale à la charge totale de tous les corpuscules de l'atome et concentrée en un point, le champ électrique provenant de cette charge doit produire dans la trajectoire d'une particule électrisée négativement un nombre de brisures beaucoup plus grand que dans celle d'une particule chargée positivement, puisque la masse de la particule négative est de beaucoup la plus petite des deux. Dans le Tableau suivant j'indique le nombre de fois par centimètre qu'un corpuscule, se mouvant avec une vitesse v, serait dévié d'un angle θ dans une seule rencontre sous l'influence de la charge positive placée au centre de l'atome. Je suppose que le corpuscule se meuve à travers de l'air à la pression atmosphérique et j'ai pris la charge au centre de l'atome huit fois plus grande que celle d'un corpuscule. Les résultats ont été calculés à l'aide de l'expression donnée à la page 16 :

θ.	$v = 5 \cdot 10^9$.	$v = 2 \cdot 10^{10}$.
30°	16	0,07
20	34,5	0,14
15	64	0,25
10	138	0,55
5	552	2,2

Mais les photographies que C.-T.-R. Wilson a faites des trajectoires des particules négatives émises par les molécules d'air, lorsqu'elles sont exposées aux rayons Röntgen, ne présentent aucune trace de changements brusques de direction des corpuscules d'une grandeur approchant de celle indiquée dans ce Tableau. Cela me paraît indiquer que les grands changements, qui de temps en temps se produisent brusquement dans la direction du mouvement des particules α, ne sont pas produits par des forces dues à des charges électriques, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas produits par des forces qui agiraient aussi bien sur un corpuscule chargé que sur une particule α chargée. A mon avis, ils doivent plutôt être attribués à des forces spéciales qui

entrent en jeu lorsque deux particules α se rapprochent l'une de l'autre à une distance inférieure à une certaine limite. Je pense qu'en réalité, lorsque deux particules α s'entre-choquent à l'intérieur d'un atome, les forces qui s'exercent entre elles ne sont pas uniquement celles qui seraient exercées entre les charges des particules en vertu des lois ordinaires de l'électrostatique. Outre ces forces-là, il y en a d'autres qui se font sentir et ce sont elles qui produisent les irrégularités caractéristiques dans les trajectoires des particules α.

Sur la disposition des corpuscules dans l'atome.

La façon dont se comportent les corpuscules négatifs lorsqu'ils passent à travers la matière paraît être tout à fait compatible avec l'idée que la force agissant entre deux corpuscules est inversement proportionnelle au carré de leur distance. En admettant que telle est la loi régissant la force entre les corpuscules et que les corpuscules sont attirés par la charge positive de l'atome, nous allons passer à l'examen de la disposition des corpuscules à l'intérieur de l'atome.

Prenons le cas d'un certain nombre de corpuscules se repoussant mutuellement et soumis à l'action d'une force attractive radiale, et examinons de quelle façon ces corpuscules se disposeraient dans un état d'équilibre ou décriraient des orbites circulaires, si elles étaient en mouvement. Pour simplifier, nous envisagerons le problème à deux dimensions dans le cas où les corpuscules se trouvent dans un seul plan. La façon la plus simple de disposer les corpuscules serait de les distribuer à des distances égales sur une circonférence de cercle, dont le centre serait au centre de la force attractive. En étudiant la stabilité de ce groupement, on trouve qu'il est instable lorsque le nombre de corpuscules dans l'anneau dépasse une certaine valeur, qui dépend de la façon dont la force attractive varie avec la distance. Si la force est proportionnelle à la distance au centre, comme c'est le cas si la charge positive est distribuée uniformément sur une sphère, le plus grand nombre de corpuscules qui puissent être disposés de cette manière sur un anneau est de cinq. Si la force croissait avec la distance au centre plus rapidement que

suivant la première puissance de cette distance, le nombre serait plus grand, tandis que, si la force diminuait à mesure que la distance augmente, ainsi que cela arriverait si la charge positive était rassemblée en un point, un équilibre de ce genre serait impossible, sauf pour un très petit nombre de corpuscules.

Nous pouvons, cependant, avoir plus de cinq corpuscules dans un anneau, si cet anneau entoure d'autres corpuscules négatifs, et nous pouvons en réalité rendre stable l'équilibre d'un nombre quelconque de corpuscules sur un anneau en plaçant dans cet anneau un nombre suffisant de corpuscules négatifs. Le nombre nécessaire pour cela augmente très rapidement à mesure que le nombre de particules dans l'anneau extérieur devient plus grand; d'une façon grossière, il est proportionnel au cube du nombre de particules dans cet anneau.

Grâce à l'influence stabilisante des corpuscules négatifs intérieurs, nous pouvons donc obtenir un anneau de particules en équilibre stable, même si la densité de la charge positive dans la sphère n'est pas uniforme, mais est considérablement plus grande au centre qu'à la périphérie de la sphère. La décroissance de la densité de la charge positive du côté de la surface favorise l'instabilité; cette tendance peut être neutralisée par des corpuscules négatifs tout près du centre.

Nous obtenons donc une disposition possible pour l'atome en distribuant les corpuscules en une série d'anneaux concentriques, ou, dans le cas du problème à trois dimensions, en une série de couches sphériques successives.

Les vibrations des anneaux intérieurs sont beaucoup plus rapides que celles des anneaux extérieurs. Tel est surtout le cas si la densité de la charge positive est plus grande à l'intérieur de l'atome qu'à la surface. Une pareille concentration pourrait être produite si les charges positives étaient placées sur des atomes d'hydrogène ou d'hélium et si ceux-ci gravitaient autour du centre.

Le nombre de corpuscules dans les divers anneaux dépendra de la distribution de la densité de la charge positive à l'intérieur de l'atome. Si la densité était uniforme à travers tout l'atome, les nombres de corpuscules dans quelques-uns des anneaux pourraient être considérables; par exemple, avec 100 corpuscules dans

l'atome, il pourrait y en avoir au moins 25 dans l'anneau extérieur. Mais, si la charge positive était plus dense au centre qu'à la périphérie, les nombres de corpuscules dans les anneaux extérieurs seraient fortement réduits.

Les anneaux ou couches externes de corpuscules paraissent être ceux qui déterminent les propriétés chimiques des atomes et dans une large mesure la partie visible du spectre émis par l'atome, tandis que les anneaux intérieurs sont ceux qui déterminent la qualité du rayonnement Röntgen caractéristique des atomes.

La question que nous avons à discuter maintenant est de savoir jusqu'à quel point un pareil modèle de structure atomique promet d'expliquer les propriétés chimiques et physiques des atomes réels.

Nous commencerons par les propriétés chimiques. Voyons d'abord de quelle manière, dans cet ordre d'idées, les atomes sont reliés entre eux. Cela pourrait se faire par l'intermédiaire des corpuscules voisins de la surface des atomes. Comme ceux-ci sont mobiles, deux atomes placés l'un près de l'autre devraient s'attirer mutuellement. Car, tout comme deux aimants librement suspendus s'orientent et se placent de telle façon que la force qui s'exerce entre eux soit attractive, les corpuscules à la surface des atomes se disposeraient de telle façon que les deux atomes se conduisissent comme des doublets électriques dont les axes viseraient dans la même direction. Lorsque cela a lieu, les atomes doivent s'attirer mutuellement, malgré qu'il n'y ait pas de passage de corpuscules d'un atome à l'autre, chargeant l'un positivement et l'autre négativement.

Il y a assez bien de preuves à fournir en faveur de l'idée que les atomes dans un composé gazeux sont chacun électriquement neutre et que la cohésion entre les atomes d'une molécule n'est pas due au fait que quelques-uns d'entre eux ont une charge positive, les autres une charge négative. C'est ainsi que certains gaz, comme le carbonyle de nickel, se dissocient à des températures bien modérées, mais la conductibilité électrique du gaz ne manifeste aucun accroissement particulier lorsque la température est suffisamment élevée pour que la dissociation soit considérable ; si l'atome dans le carbonyle de nickel était chargé, nous nous attendrions

à ce que la dissociation fût accompagnée d'une très forte augmentation de conductibilité.

Autre preuve, lorsqu'on fait passer la décharge électrique à travers un gaz composé, tel que CO, à une pression suffisamment basse pour donner des rayons positifs, les deux atomes C et O existent en quantités égales dans ces rayons; or, si l'atome de carbone avait eu préalablement une charge positive et l'oxygène une charge négative, il y aurait eu beaucoup plus d'atomes de carbone que d'atomes d'oxygène dans ces rayons.

La liberté de mouvement des corpuscules dans le voisinage de la surface de l'atome est de la plus grande importance au point de vue de l'attraction entre les atomes. Lorsque deux atomes sont réunis dans une molécule comme dans le cas simple représenté par la figure 1, où il est supposé que chaque atome n'a qu'un seul corpuscule libre près de la surface, ces atomes doivent attirer avec force un autre atome, à condition qu'il soit placé dans une position particulière, notamment suivant l'axe de la molécule.

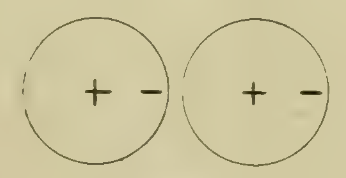


Fig. 1.

Mais le système n'attirera pas un atome placé au hasard autant que le ferait un seul atome, s'il était placé dans la position occupée par la molécule. Car tout ce qu'il faut pour que les atomes isolés s'attirent mutuellement avec le maximum de force, c'est que les corpuscules mobiles dans les deux atomes se meuvent de telle façon qu'ils soient sur la droite joignant les centres des atomes; mais, lorsque deux atomes sont réunis en une molécule, ces corpuscules sont tenus en place par rapport à l'atome et, pour exercer le maximum d'attraction sur un atome extérieur, tout le système doit tourner jusqu'à ce que l'axe de la molécule passe par le centre de cet atome. Cela nécessite le mouvement des atomes dans la molécule comme un seul corps et pas seulement le mouvement d'un corpuscule, comme dans le cas d'un simple atome.

Comme la masse de l'atome est énormément plus grande que celle d'un corpuscule, la molécule aura une difficulté beaucoup plus grande que l'atome à se mettre dans la position dans laquelle elle peut exercer le maximum d'attraction.

Nous pouvons comprendre de cette façon pourquoi la tendance à entrer en combinaison est beaucoup plus grande lorsque la matière est à l'état atomique ou « naissant » que lorsqu'elle est dans la condition moléculaire.

La force attractive entre les atomes pourrait faire que les atomes tournent l'un autour de l'autre, l'attraction étant contre-balancée par la force centrifuge due à la rotation. Une autre façon, qui se présente à l'esprit, dont le système pourrait s'établir dans un état d'équilibre, ce serait que les deux charges positives A et B restent en repos et que les deux corpuscules négatifs C et D tournent autour de la ligne AB, dans un plan à angle droit sur cette ligne et bissecteur de cette ligne. Nous pouvons démontrer que si les angles CAB, DAB sont tous deux de 60°, le système est en équilibre stable. Mais il y a de fortes raisons pour supposer que cela ne peut pas être la seule manière dont les atomes sont tenus ensemble dans la molécule. Car, supposons que nous ayons deux charges positives A et B et un corpuscule C seulement, comme dans le cas d'une molécule d'hydrogène chargée positivement, alors, pour qu'il y ait équilibre, il faut $\cos^3 CAB = \frac{1}{4}$; mais il est aisé de prouver que si l'équilibre doit être stable pour des déplacements de C parallèles à AB, cos CAB doit être plus petit que $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ou $\cos^3 CAB$ moindre que $\frac{1}{3\sqrt{3}}$. Or, comme $\frac{1}{4}$ est plus grand que $\frac{1}{3\sqrt{3}}$, nous voyons que la molécule positivement chargée est instable. Mais l'étude des rayons positifs prouve que des molécules d'hydrogène chargées positivement existent dans tout tube à vide, dans lequel on fait passer un courant d'électricité.

Saturation de l'atome. Valence.

Nous avons déjà fait allusion au fait qu'il y a une limite au nombre de corpuscules qui peuvent être en équilibre dans un seul anneau sur une couche sphérique. Le nombre de corpuscules

dans l'anneau extérieur d'un atome aura donc une limite finie. Cette limite ne peut pas être calculée *a priori* sans que l'on connaisse plus de la structure de l'atome que nous n'en savons en ce moment : elle dépend entre autres de la distribution de l'électricité positive à l'interieur de l'atome. Pour des raisons que l'on comprendra tantôt, nous admettrons que cette limite est égale à 8 et que le nombre de corpuscules dans la couche extérieure de l'atome peut avoir toutes les valeurs jusqu'à 8. Nous allons montrer que le pouvoir de saturation, la valence de l'atome, dépend du nombre de corpuscules dans la couche extérieure et que la relation entre le nombre de ces corpuscules et la valence est celle indiquée par le Tableau suivant :

Nombre de corpuscules.	Propriétés de l'atome.					
1...	Electropositif : valence	1	(électronégatif),	7	(électropositif)
2...	»	»	2	»	6	»
3...	»	»	3	»	5	»
4...	—	»	4	»	4	»
5...	Électronégatif :	»	5	»	3	»
6...	» :	»	6	»	2	»
7...	» :	»	7	»	1	»
8...	» :	»	8	»	0	»
0...	— :	»	0	»	8	»

Considérez donc le cas d'un atome A ayant 7 corpuscules dans l'anneau extérieur. Alors, si un autre atome B avec un corpuscule à l'extérieur est placé tout près, les sept corpuscules de A et

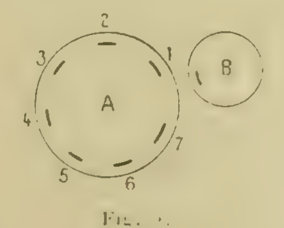


Fig. 2.

le seul de B formeront pratiquement un anneau de 8 corpuscules, ce qui est le maximum de stabilité. Si nous approchons donc un autre atome du type B, il n'y aurait pas de place pour son corpus-

cule, et ce second atome ne serait pas lié. Mais, si A avait été un atome avec 6 corpuscules dans l'anneau extérieur, il y aurait eu place pour deux atomes du type B avant que l'instabilité fût atteinte, et nous pourrions obtenir des composés du type AB_2. Si A avait eu 5 corpuscules à l'extérieur, il y aurait eu place pour trois autres du type B, et nous pourrions avoir le composé AB_3. De même, si B avait 2 corpuscules et A 7, l'un des corpuscules de B pourrait former un anneau de 8 avec ceux de A, et il resterait un corpuscule de B libre de former un anneau de 8 avec un autre atome A, de sorte que nous aurions la possibilité de former le composé BA_2 et ainsi de suite.

Nous avons vu comment un atome A avec sept particules à la surface peut être « saturé » par un seul atome avec un seul corpuscule libre. Dans ce cas, l'anneau de huit corpuscules est dans l'atome A ou tout près de lui, de sorte que celui-ci agit comme l'élément électronégatif dans le composé, et maintenant il est univalent. Mais, l'atome A pourrait faire partie d'un composé saturé d'une autre façon. Au lieu que la saturation se produise par l'approche d'un autre corpuscule des sept de l'atome, chacun de ceux-ci pourrait servir à compléter un anneau de huit dans un autre atome qui, primitivement, contenait 7 corpuscules. De cette façon, 7 atomes pourraient être placés autour du premier, ainsi que l'indique la figure 3. Dans un tel arrangement, l'atome A

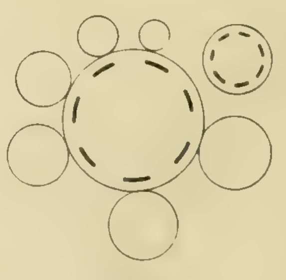


Fig. 3.

agit comme l'élément électropositif dans le composé et nous voyons que, maintenant, sa valence est 7. Il est aisé de généraliser ce résultat et nous voyons que, lorsqu'un atome agit comme un élément électropositif, sa valence est égale au nombre de corpuscules dans la couche extérieure, tandis que, lorsqu'il agit comme l'élé-

ment électronégatif, sa valence est égale au nombre qui doit être ajouté à la couche extérieure pour porter le total à 8.

Si nous identifions la valence avec le nombre de corpuscules dans l'anneau extérieur, nous trouvons une explication du résultat indiqué par le Tableau à la page 9, qu'une augmentation de 4 du poids atomique correspond à une augmentation de 2 de la valence. En effet, une augmentation de 4 du poids atomique correspond à l'addition d'un atome d'hélium, dont nous avons supposé qu'il contient deux corpuscules. Si ces corpuscules se rendent à l'extérieur, ils doivent produire une augmentation de valence de 2. Lorsque le nombre de corpuscules à l'extérieur atteint de cette façon 7 ou 8, et qu'un autre atome d'hélium vient s'ajouter, puisqu'il ne peut pas y avoir plus de huit corpuscules dans la rangée extérieure, un nouvel anneau extérieur est formé, contenant l'excès des corpuscules au-dessus de huit, c'est-à-dire un si le nombre de corpuscules était primitivement sept, deux quand il y en avait huit.

Supposons qu'une particule, électrisée négativement, soit émise comme particule β par le noyau de l'atome. Elle laisserait l'atome comme une masse électrisée positivement qui attirerait un autre corpuscule, lequel, s'il s'arrêtait dans la couche extérieure, augmenterait de 1 la valence. De même, l'expulsion de deux particules β produirait le même effet sur la couche extérieure que l'addition d'un atome d'hélium.

Si nous considérons deux types d'atomes, l'un formé aux dépens d'un atome A par l'expulsion de deux particules β, l'autre par l'addition d'une particule α, les couches extérieures seraient semblables et il y aurait seulement une différence de 4 dans le poids atomique. Les propriétés chimiques des deux éléments seraient très ressemblantes, et il pourrait être impossible de séparer les deux types par des méthodes chimiques.

Propriétés physiques de l'atome.

Il y a une classe étendue et importante de propriétés atomiques qui impliquent la relation $W = hn$ entre l'énergie W communiquée à quelques-uns des corpuscules dans l'atome et la fréquence n de la lumière dont cette énergie dérive; h est la

constante de Planck, laquelle est la même pour toute espèce d'atome et égale à $6,5 \times 10^{-27}$ dans le système d'unités C. G. S.; ses dimensions sont celles d'un moment de quantité de mouvement ou l'intensité d'un filament tourbillonnaire.

Des exemples de ce type de propriétés sont : 1° les effets photo-électriques, dans lesquels des corpuscules sont émis sous l'influence d'une impulsion lumineuse correspondant à une quantité d'énergie — hn; 2° la relation entre la « dureté » de rayons Röntgen et l'énergie cinétique des rayons cathodiques qui les produisent; 3° la nature de la radiation Röntgen caractéristique émise par l'atome et probablement le caractère de son spectre visible. En réalité, tous les effets dus au rayonnement, que ce soit de la lumière visible ou des rayons X, paraissent être des manifestations de ces propriétés.

On regarde d'ordinaire l'équation de Planck comme exprimant que l'énergie rayonnante a une structure moléculaire. Dans des articles publiés dans les *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (XVI, p. 643) et le *Philosophical Magazine* (mai 1912) j'ai fait remarquer qu'on arriverait au même résultat sans faire aucune hypothèse semblable concernant le caractère de l'énergie rayonnante, si le mécanisme atomique par lequel cette énergie est transformée en énergie cinétique était tel qu'il exigerait que l'on fournisse au mécanisme une quantité déterminée d'énergie, suffisante, par exemple, pour décomposer l'un ou l'autre système, avant que la transformation puisse avoir lieu; qu'en somme la relation de Planck dépend plutôt des propriétés de l'atome, l'agent qui transforme l'énergie, que de l'existence d'une structure dans l'énergie elle-même.

J'ai essayé de décrire, dans les pages suivantes, un atome d'une espèce telle que la transformation d'énergie rayonnante en énergie cinétique eût lieu conformément à la loi de Planck.

Des phénomènes qui impliquent cette loi paraissent convenir particulièrement bien à des considérations en rapport avec des théories de la constitution de l'atome, car leur caractère général est le même pour tous les atomes, et, par conséquent, le mécanisme qui en est la cause doit exister dans toute espèce d'atome et doit, pour cette raison, être d'une importance fondamentale dans toute théorie de la structure atomique.

Quand nous envisageons les forces qui peuvent se faire sentir à l'intérieur de l'atome, nous ne devons pas perdre de vue que nous ne pouvons pas admettre que les forces produites par les charges électriques, à l'intérieur de l'atome, ont exactement le même caractère que celles qui répondent aux lois ordinaires de l'électrostatique. Ces lois peuvent tout au plus représenter l'effet moyen d'un grand nombre de pareilles charges et, dans le calcul de la moyenne, quelques-unes des particularités présentées par les charges individuelles peuvent disparaître.

Ainsi, il est possible que la force, exercée par une seule charge atomique, ne soit pas distribuée uniformément dans toutes les directions, mais soit concentrée le long de certaines lignes ou cônes.

Les lignes de force électrique issues d'une pareille charge peuvent ne pas remplir tout l'espace autour de la particule chargée, chaque particule peut être le centre d'une force qui, au lieu de remplir tout l'espace, peut être confinée en un étroit tube de force, en dehors duquel la particule chargée ne produit pas d'effets. En somme, nous pouvons attribuer aux forces à l'intérieur de l'atome une distribution et un caractère différents de ceux auxquels on pourrait s'attendre, si les forces exercées par les charges atomiques obéissaient, à tous les points de vue, aux lois ordinaires de l'électrostatique. Le seul critérium que nous dussions appliquer aux forces à l'intérieur de l'atome, c'est que les propriétés que cet atome posséderait en vertu de ces forces correspondissent aux propriétés réelles.

Nous allons maintenant tâcher de montrer que des propriétés du genre que nous considérons, l'atome les posséderait si la distribution de la force, agissant sur un corpuscule intérieur, était du type suivant :

Une force répulsive radiale variant en raison inverse du cube de la distance au centre, distribuée à travers tout l'atome, combinée à une force attractive radiale variant en raison inverse du carré de la distance au centre, confinée à un nombre limité de tubes radiaux dans l'atome.

Au sujet de ces forces, l'une variant en raison inverse du cube, l'autre en raison inverse du carré de la distance, nous pouvons remarquer que ce sont les forces qui se présentent le plus sou-

vent dans la mécanique classique. Il n'est pas nécessaire de développer ce point pour la loi du carré. Quant à la force variant en raison inverse du cube de la distance, elle est du même type que la force centrifuge ordinaire. C'est le type le plus commun de force due à l'énergie cinétique du système, si nous envisageons les forces provenant de l'inertie de systèmes associés au premier. En effet, les mêmes effets que ceux qui sont produits par la force variant en raison inverse du cube de la distance s'obtiendraient si, dans la structure de l'atome, il y avait quelque chose qui obligeait le moment de la quantité de mouvement d'un corpuscule autour d'un axe dans l'atome à rester parfaitement une constante, dont la valeur ne dépendrait pas du tout de la nature de l'atome. Mais nous n'entrerons pas ici dans des considérations relatives à l'origine de cette force. Nous admettrons tout simplement son existence.

Un corpuscule, qui se trouverait en P dans l'un des tubes de force attractive à l'intérieur de l'atome, pourrait être transporté à une distance infinie : 1° en le déplaçant graduellement vers l'extérieur tout en le maintenant tout le temps dans le tube. Si la force attractive par unité de charge, à une distance r du centre, est $\frac{A}{r^2}$, le travail nécessaire pour éloigner le corpuscule de cette façon de r à une distance infinie est $\frac{Ae}{r}$; mais le corpuscule pourrait être transporté à une distance infinie d'une autre façon; 2° en le déplaçant de côté en dehors du tube en P et en l'éloignant ensuite jusqu'à distance infinie à l'extérieur de ce tube; ce dernier processus n'absorberait aucun travail, puisque la force attractive disparaît en dehors du tube. Or, d'après le principe de la conservation de l'énergie, le travail nécessaire doit être le même, que nous appliquions le processus 1° ou le processus 2°; le travail à effectuer pour déplacer le corpuscule de côté hors du tube en P doit donc être égal à $\frac{Ae}{r}$.

Un corpuscule peut être en équilibre stable lorsqu'il se trouve dans une région où il est soumis à la fois à la force répulsive et à la force attractive. Soient $\frac{C}{r^3}$ la force répulsive sur l'unité de charge à une distance r, $\frac{A}{r^2}$ la force attractive. Ces deux forces se

font équilibre à une distance a si

$$\frac{C}{a^3} = \frac{A}{a^2}.$$

Pour montrer que cet équilibre est stable, nous supposons que la particule soit déplacée radialement sur une petite distance x; posons $r = a + x$. Alors, si m est la masse du corpuscule, e sa charge, l'équation du mouvement est

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{Ce}{(a+x)^3} - \frac{Ae}{(a+x)^2}$$
$$= \frac{Ce}{a^3}\left(1 - \frac{3x}{a}\right) - \frac{Ae}{a^2}\left(1 - \frac{2x}{a}\right) = -\frac{Ce}{a^4}x.$$

T étant la durée de vibration, l'équilibre est donc stable si

$$\frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{Ce}{ma^4}}.$$

Le travail effectué par la force répulsive sur un corpuscule qui se déplace de $r = a$ à $r = \infty$ est

$$\frac{Ce}{2a^2}.$$

Nous voyons donc que ce travail, que nous appellerons w, est proportionnel à $\frac{1}{T}$, la fréquence de la vibration. Si $\frac{1}{T} = n$, nous avons

$$w = n\pi\sqrt{Cem}.$$

Nous choisirons C de telle sorte que

$$\pi\sqrt{Cem} = h,$$

où h = constante de Planck $= 6,5 \times 10^{-27}$. Si nous posons $e = 4,7 \times 10^{-10}$, $\frac{e}{m} = 5,3 \times 10^{17}$, nous trouvons $C = 10^{-17}$.

Considérons maintenant quelques-unes des propriétés que posséderait un atome dans lequel agiraient des forces de ce genre. Prenons d'abord l'effet photo-électrique. Supposons que de la lumière de fréquence n tombe sur l'atome; elle trouvera l'un ou l'autre corpuscule avec lequel elle entrera en résonance et

auquel elle communiquera de l'énergie. Le corpuscule ne sera pas capable de sortir du tube de force attractive dans lequel il est situé, à moins qu'il ne reçoive assez d'énergie pour en sortir latéralement. Nous avons vu que cette quantité d'énergie est $\frac{Ae}{a} = \frac{Ce}{a^2} = 2w$. Lorsque l'énergie atteint cette valeur, le corpuscule sort du tube et son énergie cinétique est épuisée dans le processus. Il vient maintenant sous l'influence absolue de la force répulsive et acquiert de l'énergie cinétique; l'énergie cinétique, avec laquelle le corpuscule quitte l'atome, est égale au travail effectué par les forces répulsives sur le corpuscule lorsqu'il se meut de $r = a$ à $r = \infty$. Ce travail est égal à $\frac{1}{2}\frac{Ce}{a^2} = w$ et cela est égal à hn, n étant la fréquence de la vibration. Nous voyons donc que l'énergie cinétique avec laquelle le corpuscule est expulsé dépend uniquement de la fréquence de la lumière et est égale à cette fréquence multipliée par la constante de Planck. C'est la loi bien connue de la photo-électricité.

Bien que l'énergie communiquée au corpuscule par la lumière semble, à première vue, être une augmentation de vitesse radiale, il est aisé de concevoir des processus par lesquels la vitesse radiale serait, sans perte d'énergie, transformée en vitesse latérale. Cela arriverait par exemple si le corpuscule, en passant par la position d'équilibre, venait sous l'influence de quelque force magnétique accidentelle, agissant perpendiculairement à la direction du mouvement; le corpuscule serait alors dévié et la vitesse radiale diminuerait, tandis que la vitesse transversale augmenterait sans qu'il y eût une variation de l'énergie cinétique. Nous voyons donc qu'il est parfaitement possible qu'un corpuscule, sur lequel agit la lumière, acquière de l'énergie cinétique sans accroissement notable d'amplitude des déplacements radiaux.

Un atome de cette espèce absorbera de l'énergie rayonnante de fréquence n uniquement par multiples de hn. Car, à moins que le corpuscule ne soit écarté du tube dans lequel il se trouve, il ne peut pas y avoir réellement absorption d'énergie; si une onde de lumière passait sur lui sans le faire sortir du tube, elle le ferait vibrer avec la même fréquence et l'énergie de ce mouvement vibratoire serait dissipée sous forme d'ondes électriques, c'est-à-dire

de lumière, de sorte que le seul effet serait une diffusion de la lumière sans absorption. Mais, lorsque l'énergie fournie au corpuscule est suffisante pour le faire sortir du tube, il y a réellement absorption d'énergie, puisque la particule cesse de vibrer et que son énergie est dépensée maintenant sous forme cinétique. Ainsi l'énergie est absorbée par portions, une portion étant la quantité d'énergie nécessaire pour délivrer un corpuscule de son tube, et celle-ci est égale à $2hn$.

Considérons maintenant la transformation d'énergie potentielle en énergie rayonnante par un atome de cette espèce. Nous regardons la lumière comme produite par la chute d'un corpuscule venant de l'extérieur de l'atome et tombant dans sa position d'équilibre.

Le corpuscule viendra dans cette position avec une certaine quantité d'énergie, qui sera dissipée sous forme de lumière si le corpuscule vibre autour de sa position d'équilibre avec la fréquence n.

L'énergie cénétique que possède ce corpuscule, lorsqu'il tombe vers sa position d'équilibre, est

$$\frac{Ae}{a} - \frac{1}{2}\frac{Ce}{a^2},$$

ou bien, comme

$$\frac{A}{a} = \frac{C}{a^2},$$

cette énergie est

$$\frac{1}{2}\frac{Ce}{a^2}.$$

Si nous représentons cette énergie par w et par n la fréquence de la vibration du corpuscule, nous avons

$$w = hn.$$

L'énergie potentielle du corpuscule situé en dehors de l'atome est donc transformée en lumière de fréquence n par multiples du quantum hn.

Nous voyons ainsi qu'un atome de l'espèce que nous considérons possédera les propriétés d'un atome réel au point de vue des phénomènes qui impliquent des transformations d'énergie rayonnante en énergie cinétique ou potentielle, et inversement.

L'existence d'une force répulsive variant en raison inverse du cube de la distance est confirmée, me semble-t-il, par la consi-

dération de la théorie de la production des rayons X par des rayons cathodiques.

Un rayon cathodique venant frapper un atome y pénétrera jusqu'à ce qu'il soit arrêté par la force répulsive; alors, sous l'action de cette force, il sera repoussé et expulsé de l'atome. Aussi longtemps que le corpuscule se trouve dans l'atome il sera accéléré et émettra donc un rayonnement; ce rayonnement constitue les rayons X.

Si la particule cathodique se rapproche radialement de l'atome, son équation de mouvement sera, x étant la distance au centre de l'atome à l'instant t,

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{Ce}{x^3},$$

ou

$$m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -\frac{Ce}{x^2} + mV^2,$$

où V est la vitesse de la particule cathodique avant qu'elle frappe l'atome. En intégrant cette équation et posant $t = 0$ au moment où la particule est à la plus petite distance du centre de l'atome, nous trouvons

$$x^2 = V^2t^2 + \frac{Ce}{mV^2} = V^2\left(t^2 + \frac{Ce}{mV^4}\right).$$

Nous voyons d'après cela que le temps pendant lequel la particule cathodique est dans le voisinage de l'endroit le plus rapproché de l'atome, où son accélération est la plus grande et par conséquent son rayonnement le plus énergique, est mesuré par

$$\sqrt{\frac{Ce}{mV^4}} = \frac{1}{mV^2}\sqrt{Cem} = \frac{h}{\pi m V^2}.$$

Si nous admettons que 2π fois ce temps correspond à la durée de vibration des rayons Röntgen, la « fréquence » n de ces rayons sera donnée par l'équation

$$n = \frac{mV^2}{2h} \quad \text{ou} \quad \frac{mV^2}{2} = hn.$$

Ainsi se vérifie la relation de Planck entre l'énergie cinétique des rayons cathodiques et la « fréquence » des rayons Röntgen qu'ils produisent.

La quantité totale d'énergie dans le rayonnement Röntgen est proportionnelle à

$$\int_0^{+\infty} \left(\frac{d^2 r}{dt^2}\right)^2 dt,$$

ou bien, comme

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{Ce}{m x^3}$$

et

$$x^2 = V^2 t^2 + \frac{Ce}{m V^2},$$

cette énergie est proportionnelle à

$$\frac{1}{m^2} \int_0^{+\infty} \frac{C^2 e^2 \, dt}{\left(V^2 t^2 + \frac{Ce}{m V^2}\right)^3} = \frac{3\pi}{16} \frac{m V^4}{\sqrt{Cem}}.$$

Ainsi donc l'énergie du rayonnement Röntgen est proportionnelle à la quatrième puissance de la vitesse des rayons cathodiques qui l'excitent. Ce résultat, que je communiquai dans un article dans le *Philosophical Magazine* (août 1917), a été vérifié par les expériences de M. Whiddington (¹).

Nous pouvons nous faire une idée de la grandeur des forces attractives variant en raison inverse du carré de la distance en considérant l'énergie nécessaire pour exciter le rayonnement dans l'atome. Nous admettons que le mécanisme du rayonnement est à peu près le suivant. Un corpuscule est chassé de sa position d'équilibre dans l'atome en laissant cette place vacante. Alors, ou bien ce corpuscule ou un autre tombe à cette place, vibre autour de ce point et dissipe sous forme d'énergie rayonnante l'énergie cinétique qu'il avait acquise dans cette chute. Donc, pour exciter la vibration, nous devons chasser un corpuscule de sa position d'équilibre. Si cette position se trouve à la distance a du centre de l'atome, le travail nécessaire est $\frac{Ae}{a}$ et, comme $a = \frac{C}{A}$, cela est égal à $\frac{A^2 e}{C}$.

Les expériences de M. Whiddington (²) prouvent que, pour exciter le rayonnement Röntgen caractéristique le plus dur dans

---

(¹) WHIDDINGTON, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. LXXXV, 1911, p. 99.

(²) *Ibid.*, p. 323.

un atome dont le poids atomique est ω, la particule cathodique doit avoir une vitesse d'au moins $10^8\,\omega$. L'énergie cinétique de l'une de ces particules est donc $\frac{1}{2}\,10^{16}\,\omega^2\,m$; égalant ceci à $\frac{A^2 e}{C}$, nous obtenons

$$\frac{1}{2} \times 10^{16}\,\omega^2\,m = \frac{A^2 e}{C}.$$

Comme

$$\frac{e}{m} = 5,3 \times 10^{17}, \qquad C = 10^{-17},$$

nous trouvons

$$A = \omega \times 3,1 \times 10^{-10}.$$

La charge e d'un corpuscule est $4,7 \times 10^{-10}$ et la force a une distance r, due à une charge ωe et calculée d'après les lois ordinaires de l'électrostatique est $\frac{\omega \times 4,7 \times 10^{-10}}{r^2}$. Nous voyons donc que la force le long d'un des tubes contenant les corpuscules qui en vibrant donnent le rayonnement Röntgen caractéristique le plus dur est à peu près de même grandeur qu'elle le serait si, conformément aux lois ordinaires, elle était produite à la même distance par une charge d'électricité positive, comprise entre $\frac{1}{2}\,\omega e$ et ωe. Si la valeur trouvée par Whiddington pour la vitesse était trop grande d'environ 20 pour 100, la charge serait $\frac{1}{2}\,\omega e$; si elle était trop petite de 50 pour 100, la charge serait ωe.

La distance du centre de l'atome à laquelle les particules qui produisent ces rayons durs sont situées est $\frac{C}{A}$ ou

$$\frac{1}{\omega}\,3,2 \times 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Appliquons ce résultat au cas de l'hydrogène. Nous supposerons que dans ce cas $\omega e = A$, ou bien, comme $\omega = 1$, $A = e$. La fréquence du rayonnement caractéristique est donnée, d'après la page 37, par l'équation

$$4\pi^2 n^2 = \frac{Ce}{ma^3} = \frac{e}{m}\,\frac{A^3}{C^2},$$

puisque

$$a = \frac{C}{A}.$$

Posant $A = e$ et substituant pour C et $\frac{e}{m}$ leurs valeurs, nous trouvons

$$n = 8,2 \times 10^{14}.$$

Cette fréquence correspond à de la lumière dans l'ultraviolet. Mais ce qui est intéressant dans ce résultat, c'est que, dans les limites d'erreur de l'expérience, la fréquence que nous venons de trouver coïncide avec la tête de la série de raies données pour l'hydrogène par la loi de Balmer.

Si, pour l'hélium, nous admettons $A = \frac{1}{2} \omega e$, la valeur correspondante de n serait $3,28 \times 10^{15}$, ce qui indiquerait un rayonnement dans la région de Schumann. Pour les éléments plus lourds, la fréquence serait d'un ordre correspondant aux rayons Röntgen.

La complexité de divers spectres, par exemple du second spectre de l'hydrogène, qui contient plusieurs milliers de raies, est remarquable si nous considérons que ces raies sont émises par des systèmes dans lesquels le nombre de corpuscules est excessivement petit en comparaison du nombre de raies dans le spectre. Il est vrai que le nombre de périodes de vibration d'un système qui est en état de mouvement continu n'est pas égal au nombre de degrés de liberté, comme dans le cas où les vibrations s'effectuent autour de positions d'équilibre.

Un système comme un soleil avec une planète, bien que ne se composant que de deux corps, peut, par variation de la distance à laquelle la planète tourne autour du soleil, être forcée à donner un nombre indéfini de périodes; on peut dire la même chose d'une toupie effectuant son mouvement de précession autour d'un axe vertical. Il y a cependant de grandes difficultés à supposer que les raies spectrales sont émises par des corpuscules dans un état de mouvement uniforme. La difficulté capitale est celle-ci, que la période de pareilles rotations dépend de l'énergie du corpuscule, de sorte que, dès que le corpuscule commence à vibrer et à perdre par conséquent de l'énergie par rayonnement, la période de la vibration devrait changer.

Il se peut que les vibrations des champs électriques, distinctes des vibrations des particules chargées, soient les sources de ces spectres compliqués.

Les lignes de force électrique autour de corps chargés forment un système avec un nombre infini de degrés de liberté, tout comme une corde tendue en a un nombre infini. Les vibrations des lignes de force dans un système électrique auraient un nombre infini de périodes, lesquelles seraient les racines d'une équation transcendante. Si la vitesse de propagation d'une perturbation électrique le long des lignes de force électrique à l'intérieur de l'atome était la même que dans l'espace libre, les longueurs d'onde de la vibration seraient comparables au diamètre de l'atome. Comme en réalité la longueur d'onde est beaucoup plus grande, nous devons supposer qu'à l'intérieur de l'atome la vitesse de propagation des perturbations le long des lignes de force est beaucoup plus lente qu'à l'extérieur.

DISCUSSION DU RAPPORT DE SIR J.-J. THOMSON.

Mme Curie. — Les résultats annoncés par Sir J.-J. Thomson relativement à la formation d'hélium dans les sels alcalins ou autres soumis au bombardement de rayons cathodiques se rapportent à une question d'intérêt si considérable qu'il me semble utile de faire à ce sujet les remarques suivantes :

Nous sommes tous convaincus que ces expériences ont été effectuées avec le plus grand soin et avec toutes les garanties possibles. Pourtant, comme il s'agit ici d'un dégagement d'hélium extrêmement minime, l'interprétation des expériences devient très délicate. La présence de l'hélium est constatée seulement par la méthode des rayons positifs, et la quantité observée correspond, d'après Sir J.-J. Thomson, à celle qui pourrait provenir de 1$^{cm^3}$ d'air atmosphérique. Avant d'admettre définitivement la transformation atomique dans le cas considéré, il semble légitime de se demander s'il est absolument prouvé que l'hélium observé ne peut avoir été occlus dans les sels qui le dégagent. Ce doute est augmenté par le fait que le dégagement d'hélium *s'épuise* pour un sel donné, alors que dans le cas d'une transformation atomique produite par les rayons on aurait plutôt espéré que la quantité dégagée augmentât proportionnellement au temps. Sir J.-J. Thomson explique ce fait en admettant que seuls sont décomposés par les rayons cathodiques certains atomes qui étaient déjà dans un état instable et se trouvaient présents en nombre limité. On peut se dire cependant que de tels atomes instables doivent exister surtout dans les corps radioactifs et que, par conséquent, il devrait être beaucoup plus facile d'influencer la transformation des éléments radioactifs que de produire celle d'éléments qui n'ont pas de radioactivité appréciable.

Or, je dois rappeler ici que les transformations des atomes radioactifs se sont montrées jusqu'à présent indépendantes de nos moyens d'action et que, en particulier, nous n'avons encore pu mettre en évidence aucune action du bombardement par les rayons que ces corps émettent, et dont certains (rayons α) sont doués

d'une énergie considérablement plus grande que celle des rayons cathodiques.

Cette circonstance entraîne une certaine réserve vis-à-vis des essais de transformation des éléments ordinaires par l'action d'un rayonnement. Je ne connais jusqu'à présent, dans cet ordre d'idées, aucun exemple qui paraisse établi avec une certitude comparable à celle que nous avons au sujet des transformations radioactives (production d'hélium par le radium, etc.). Je reconnais, d'ailleurs, bien volontiers, l'intérêt considérable qui s'attache aux recherches si délicates de Sir J.-J. Thomson et je souhaite que la continuation de ces recherches puisse conduire, avec le temps, à une solution définitive. Je pense aussi qu'il est très important de continuer, dans les meilleures conditions possibles, l'étude de l'influence des causes extérieures sur les transformations radioactives.

M. Langevin. — S'il y avait, comme le pense Sir J.-J. Thomson, mise en évidence par le choc des rayons cathodiques d'une transformation radioactive restée en quelque sorte latente faute d'une énergie suffisante, il semble que le choc de particules α devrait produire un effet analogue. Il pourrait être intéressant, à ce point de vue, de voir si le fait de mélanger de l'émanation du radium à un sel de potassium donne aussi lieu à l'émission d'une quantité limitée d'hélium.

Sir J.-J. Thomson. — La question de la production de l'hélium est l'une de celles auxquelles j'ai fait allusion dans le commencement de ce rapport, comme étant introduite dans l'espoir de provoquer une discussion. Je ne considère pas la question de l'hélium comme définitivement réglée : il faudra encore beaucoup plus de travail expérimental pour décider entre les diverses sources possibles de ce gaz. Je n'avais pas l'intention de prétendre que la désagrégation de l'atome (en admettant que c'est là l'origine de l'hélium) est produite par le bombardement par les rayons cathodiques ; l'idée que j'ai émise, c'est que, dans les substances productrices d'hélium, il peut y avoir une espèce de tendance infructueuse à la radioactivité. La particule α étant délogée, mais non expulsée avec une vitesse suffisante pour lui permettre

de s'affranchir de l'atome, elle est restée liée à l'atome dans une espèce de combinaison chimique : le rôle du bombardement par les rayons était de la séparer de l'atome.

Bien que l'énergie des particules α soit très grande, le nombre de ces particules émises par disons 30^{mg} de bromure de radium, est si petit en comparaison du nombre de particules dans les rayons cathodiques ou positifs, que ces derniers communiquent beaucoup plus d'énergie à la substance qu'ils bombardent qu'il n'y en a dans la particule α. J'ai essayé cependant de faire une expérience avec les particules α. J'ai examiné les gaz provenant d'un tube scellé dans lequel 30^{mg} de bromure de radium avaient été enfermés durant 10 ans à peu près. J'ai trouvé, comme je m'y attendais, de grandes quantités d'hélium et aussi une grande quantité de néon, plus, je pense, qu'on ne saurait expliquer par la présence d'air dans le tube.

M. Nernst. — Les poids atomiques ne se réduisent pas, comme on sait, exactement à des rapports numériques simples et rationnels ; il se présente des écarts petits et grands et, ce qui est important, de signes différents (voyez spécialement aussi Rydberg, 1898). Je ne vois pas comment on peut expliquer ces écarts, si l'on admet que les éléments se composent d'atomes d'hélium (éventuellement unis à 3 atomes H). Même l'explication toute naturelle, que c'est la variation d'énergie qui entraîne la variation de la masse, paraît être en défaut : si le poids atomique de l'oxygène est, par exemple, à fort peu près, le quadruple de celui de l'hélium (il arrive que la relation correspondante est vérifiée avec une grande précision), on devrait s'attendre, dans de pareils cas, à une liaison assez lâche, qui pourtant n'existe certainement pas. Dans les cas où la différence est affectée du mauvais signe, l'atome devrait être instable. Les difficultés sont donc bien grandes.

Sir J.-J. Thomson. — Notre connaissance des forces électriques à l'intérieur de l'atome n'est pas encore suffisamment bien établie pour le moment pour nous permettre de calculer la diminution de masse due à l'agrégation des éléments constitu-

tifs dans un atome complexe. Nous ne pouvons pas nous assurer que les lois de force électrique à l'intérieur de l'atome sont identiques à celles qui ont été déduites d'observations faites avec des charges énormément plus grandes et séparées par des distances qui sont, pour ainsi dire, infinies en comparaison de celles pour lesquelles il y a place dans l'atome. Nous ne savons pas non plus si les forces électriques sont les seules forces qui agissent à l'intérieur de l'atome. A moins que les lois de force électrique dans l'atome soient différentes de celles à l'extérieur, il semblerait qu'il doit y avoir d'autres forces dans l'atome, car, autrement, nous nous attendrions à ce que les deux charges positives d'une particule α se repoussent mutuellement avec une telle énergie que la particule se sépare en deux.

Quant aux changements de masse déduits d'observations sur le poids atomique, parmi les éléments dont le poids atomique est 40 ou moins trois seulement : le glucinium, le silicium et le magnésium ont des poids atomiques dépassant le nombre entier lorsque le poids atomique de l'hydrogène est pris comme unité, ainsi qu'il est évidemment nécessaire de faire pour notre but. Les poids atomiques de tous les autres indiquent une diminution de la masse par agrégation. L'augmentation la plus forte est celle du magnésium, dont le poids atomique ($H = 1$) est 24,08. Pour que la réalité de cette augmentation soit établie, il faut que l'erreur possible sur le poids atomique du magnésium soit moindre que 1 pour 300.

M. Langevin. — A propos de la question de M. Nernst, je crois utile de rappeler que la théorie de l'inertie et de la pesanteur de l'énergie donne une explication simple du fait que les poids atomiques ne sont pas exactement dans des rapports simples. Les écarts seraient déterminés par les quantités d'énergie émises ou absorbées dans les transformations atomiques par désintégration spontanée ou par association d'éléments primordiaux. Les échanges d'énergie qu'il est nécessaire d'admettre ainsi pour rendre compte des écarts à la loi de Proust sont tout à fait du même ordre que ceux observés dans les transformations radioactives. La différence entre la masse atomique de l'oxygène et seize fois celle de l'hydrogène correspondrait à une différence d'énergie

interne cinq fois plus grande seulement que la perte d'énergie observée dans la désintégration d'un atome de radium.

L'existence des petits écarts apparaîtrait comme une confirmation de la théorie de l'inertie de l'énergie.

M. Langevin. — Le poids atomique de l'hélium est-il assez bien connu pour qu'on puisse le considérer comme exactement égal au quart de celui de l'oxygène ? D'autre part, une différence, même inférieure à la limite de précision des mesures correspondrait encore à une différence d'énergie interne considérable entre un atome d'oxygène et quatre atomes d'hélium, bien supérieure probablement à ce que nos moyens d'action nous permettraient de fournir pour réaliser la dissociation de l'oxygène en hélium.

Mme Curie. — On donne actuellement 3,99.

M. Wien. — Sir J.-J. Thomson a eu d'abord l'opinion que les atomes d'hydrogène viennent d'autres atomes dans les rayons positifs. Je voudrais demander à Sir J.-J. Thomson s'il a encore cette opinion.

Sir J.-J. Thomson. — Les rayons positifs contiennent toujours des atomes et des molécules d'hydrogène, à moins qu'on ne fasse circuler à travers le tube de décharge un courant continu d'oxygène ; aussi longtemps que ce courant dure, il y a peu d'atomes ou de molécules d'hydrogène parmi les rayons positifs. Leur absence est due probablement à la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Car, dans les mêmes conditions, des atomes de mercure font défaut dans les rayons positifs, bien que de la vapeur de mercure doive être introduite dans le tube par la pompe. Si le courant d'oxygène est arrêté, les atomes et molécules d'hydrogène apparaissent en une ou deux minutes. Cette persistance de l'hydrogène me semble très remarquable ; mais, comme le tube est en communication avec des robinets et des joints à graisse qui pourraient fournir des hydrocarbures, ce n'est pas là une preuve suffisante que l'hydrogène provient de la désagrégation d'autres éléments.

M. Rutherford. — La conclusion tirée par Sir J.-J. Thomson de la diffusion des rayons X par la matière, savoir que le nombre d'électrons dans un atome est la moitié de son poids atomique, est fortement appuyée par d'autres évidences nettes. Par exemple, l'atome d'hélium à poids atomique quatre, lorsqu'il est expulsé de la matière radioactive, porte avec lui deux unités de charge positive. Il est difficile d'admettre que l'atome d'hélium puisse conserver quelques-uns de ses électrons constituants, en s'échappant de l'atome lors des chocs violents contre les atomes de matière qu'il rencontre sur sa route. L'atome d'hélium neutre contiendrait ainsi deux électrons, tandis que l'atome d'hydrogène, par analogie, n'en contiendrait qu'un. Les expériences sur les grands angles de diffusion de particules α par la matière, examinés en détail par Geiger, Marsden et d'autres, conduisent à la conclusion que l'atome consiste en un noyau positif, entouré d'une collection d'électrons dont le nombre est égal à la moitié du poids atomique. Il est difficile de fixer avec précision par les méthodes actuelles le nombre réel d'électrons dans un atome lourd. Il se peut bien, comme van den Broek et Bohr en ont exprimé l'idée, que ce nombre soit à peu près égal au numéro d'ordre de l'atome lorsque les atomes sont rangés en série suivant leurs poids atomiques.

L'idée que l'hélium est un constituant des atomes trouve son appui le plus fort dans l'étude des transformations radioactives, où, comme on le sait bien, l'atome d'hélium est mis en liberté dans plusieurs des transformations successives. Il semble qu'il n'y ait pas de raison particulière pour laquelle l'hélium soit un constituant des atomes radioactifs seuls et non d'autres atomes lourds, mais non radioactifs. Mais, comme il y a encore tant d'incertitude au sujet de la question de savoir si la masse d'un atome dépend de la disposition particulière de ses parties constitutives, il est difficile, pour le moment, de tirer une conclusion bien précise à ce sujet. Nous savons, par exemple, que le changement de poids atomique de l'uranium au radium et du radium au plomb ne s'accorde pas tout à fait avec la différence déduite de la perte d'atomes d'hélium sous forme de particules α.

Sir J.-J. Thomson. — Je pense qu'il y a plus d'un avantage

à établir une théorie de la structure atomique sur une base plus large que celle de la radioactivité. C'est ainsi que parmi les propriétés les plus intéressantes de l'atome il y a celles qui impliquent l'action d'un atome sur un autre; ces propriétés, qui comprennent les propriétés chimiques des atomes et un très grand nombre de propriétés physiques, dépendent de la distribution des électrons dans le voisinage de la surface des atomes; ces électrons n'interviennent pas dans les transformations radioactives, qui ne peuvent donc nous donner aucun renseignement à leur sujet. Quant au nombre d'électrons dans l'atome, même si nous considérons que le fait, que la particule α n'a perdu que deux électrons, prouve que l'atome d'hélium, lorsqu'il n'est pas chargé, ne contient pas plus d'électrons que les deux qu'il perd lorsqu'il est expulsé sous forme de particule α; nous n'avons aucune indication au sujet du nombre des électrons dans les atomes des autres éléments.

Le nombre des électrons dans l'atome dépendrait, en tout premier lieu, du nombre de systèmes constituant les atomes. Si ce nombre de systèmes pouvait être déterminé, la relation entre ce nombre et le nombre d'électrons dans l'atome serait fort probablement satisfaite avec une précision beaucoup plus grande que la relation semblable avec le poids atomique. Mais le poids atomique était l'indication la plus convenable que nous eussions du nombre de systèmes dans l'atome.

M. Langevin. — La conclusion à laquelle aboutit Sir J.-J. Thomson, et d'après laquelle les phénomènes d'ionisation par les particules α et β seraient dus à des actions de nature différente, est obtenue en appliquant aux chocs intra-atomiques les lois de la dynamique ordinaire.

Il semble qu'on ait, au contraire, beaucoup de raisons d'admettre que ces lois ne sont plus valables à l'intérieur des atomes.

M. Wien. — On peut supposer que l'énergie vient de l'intérieur des atomes. Si j'ai bien compris Sir J.-J. Thomson, il a accepté l'hypothèse que cette énergie est empruntée à l'énergie des corpuscules qui bombardent les atomes. Mais, comme il est nécessaire de faire cette hypothèse pour l'effet photo-électrique,

il me semble plus simple de l'appliquer aussi aux électrons secondaires sortant de l'atome par le bombardement des corpuscules.

Sir J.-J. Thomson. — Il est possible que le travail effectué par la particule cathodique soit employé à rejeter l'électron dans l'atome hors d'une position d'équilibre, et, quand l'électron est chassé de cette position, il peut venir sous l'influence de forces agissant dans l'atome et recevoir de l'énergie de l'atome. Dans le cas d'un choc entre un électron et une particule α, les forces agissant entre ces particules sont attractives; il se pourrait donc qu'à un certain moment du choc l'électron eût beaucoup plus d'énergie qu'au début et qu'à ce moment il s'échappât de l'atome.

M. Wien. — L'électron peut acquérir cette vitesse aux dépens de l'énergie intérieure de l'atome.

M. Lindemann fait remarquer que l'hypothèse de Sommerfeld exigerait qu'une particule α fût plus aisément déviée qu'une particule β. Supposant par exemple qu'elles aient même énergie, la particule β aurait une vitesse 80 fois plus grande qu'une particule α et la durée du choc serait environ 80 fois plus courte. Les énergies étant égales, la particule α pourrait fort bien être déviée, alors qu'une particule β ne le serait pas, puisque, conformément à Sommerfeld, le produit énergie $\times$ durée du choc doit au moins être égal à $\frac{h}{2\pi}$.

M. Einstein. — D'après « la théorie de l'accumulation » de l'effet photo-électrique on doit admettre qu'un atome, immédiatement après avoir émis un électron, a besoin d'un certain temps avant de pouvoir en émettre un autre. S'il était donc possible d'enlever de l'espace traversé par le rayonnement les atomes qui viennent d'émettre un électron et de les réunir dans un autre espace, la substance accumulée dans cet espace devrait manifester une moindre sensibilité photo-électrique. Or, une pareille accumulation serait possible en principe (dans un gaz) sous l'action d'un champ électrique, qui rejette les atomes immédiatement après qu'ils ont émis un électron.

M. Wien. — Le nombre des ions produits par le rayonnement

de la lumière est très petit. Il faudrait trop longtemps pour séparer les ions des molécules du gaz.

M. Wood. — Je voudrais demander à Sir Joseph Thomson s'il y a une explication satisfaisante de la courbure des trajectoires des particules β obtenues par Wilson; en d'autres termes, pourquoi les petites déviations qui se produisent à chaque choc sont toujours dans le même sens, de façon à constituer une courbe déterminée assez étendue.

M. Rutherford. — Sir J.-J. Thomson a attiré l'attention sur le fait important que les traces des particules β fixées par voie photographique par C.-T.-R. Wilson ne présentent pas les nombreuses grandes déviations qu'on attendrait d'après la théorie du noyau atomique que j'ai mise en avant il y a quelque temps. Je voudrais insister sur la précision de l'évidence expérimentale sur laquelle cette théorie est basée. C'est un fait bien connu que les particules α sont de temps en temps déviées d'un grand angle et il est évident que ceci n'est pas le résultat d'un grand nombre de rencontres avec des atomes, mais de l'approche jusqu'au contact d'un seul atome. Si nous songeons à la grande vitesse et la grande énergie de la particule α, nous sommes obligés de conclure que pour subir une aussi grande déviation elle doit passer à travers un champ électrique intense dans l'atome. Pour rendre compte de ces résultats, l'idée a été émise que l'atome consisterait en un noyau central de dimensions excessivement petites, portant une charge positive et contenant la plus grande partie de la masse de l'atome. Ce noyau a été entouré d'une série d'électrons pour rendre l'atome électriquement neutre. J'ai supposé que les grandes déviations étaient dues au passage de la particule α à travers le champ intense dans le voisinage immédiat du noyau atomique central. Une comparaison soignée de la théorie et de l'expérience a été faite par Geiger et Marsden et les déductions tirées de la théorie ont été trouvées en accord parfait avec les résultats expérimentaux. On a pu en déduire que la charge du noyau, et par conséquent le nombre des électrons dans l'atome, était environ égale à la moitié du poids atomique de tous les éléments examinés. La force agissant entre

la particule α et le noyau était supposée suivre la loi ordinaire du carré inverse et l'on trouva que toute autre loi de force était incompatible avec les faits expérimentaux.

On s'attendrait évidemment à ce que des électrons à *haute vitesse*, ayant à peu près la même énergie que la particule α, subissent aussi de grandes déviations brusques en passant tout près du noyau. Je rappellerai toutefois que, alors que l'énergie de la particule β considérée par Sir J.-J. Thomson est beaucoup plus petite que celle de la particule α, elle est supposée passer à travers le champ intense produit par le noyau central. Or, je pense qu'il est douteux que la particule β à petite vitesse pénètre dans la région considérée, où la particule α subit ses grandes déflexions; il me semble plutôt qu'elle restera dans la région de l'atome où le champ produit par le noyau est fort affaibli et où elle subira de petites déviations par suite des chocs contre les électrons associés à l'atome.

La question de savoir si une particule β à grande vitesse, d'énergie comparable à celle de la particule α, subit de grandes déviations brusques, a une très grande importance théorique et l'on est en train de l'examiner expérimentalement. A moins que l'on ne suppose que les atomes ont un noyau chargé de petites dimensions, il est impossible d'expliquer les faits expérimentaux de la diffusion des particules α, sans admettre que des forces d'attraction et de répulsion nouvelles et insoupçonnées, d'une nature très intense, agissent entre les atomes lorsqu'ils sont très rapprochés. Si l'on considère que la théorie du noyau conduit au même nombre d'électrons dans un atome que la diffusion des rayons X, il me paraît plus simple de supposer qu'un pareil noyau chargé a une existence réelle et est un constituant fondamental de tous les atomes.

M. Langevin. — Les mesures de déviation des particules α conduisent M. Rutherford à supposer que le noyau positif central de l'atome est entouré d'un nombre d'électrons périphériques sensiblement égal à la moitié du poids atomique, c'est-à-dire sensiblement égal au nombre total des électrons présents dans l'atome d'après le résultat des mesures de dispersion des rayons de Röntgen. Ceci peut-il se concilier avec l'idée que les phéno-

mènes radioactifs ont leur siège dans ce noyau central ? Celui-ci devrait contenir les électrons qui sont émis sous forme de particules β pendant les transformations radioactives. Il semble difficile de ne pas admettre pour ces rayons β une origine profonde à l'intérieur de l'atome.

Dans l'hypothèse où les rayons β viennent du noyau central, le nombre total des électrons présents dans l'atome doit être supérieur à celui des électrons périphériques. Interviennent-ils tous au même degré dans la dispersion des rayons de Röntgen ?

Mme Curie. — Il me semble que l'on est tout naturellement conduit à admettre l'existence d'électrons dans le noyau central de l'atome. Je crois, en effet, que nous ne pouvons éviter d'admettre que les électrons qui font partie de l'atome sont de *deux espèces*. J'ai déjà eu l'occasion d'attirer l'attention sur ce sujet dans les discussions qui ont eu lieu lors de la réunion du Conseil de Physique en 1911. Divers phénomènes révèlent dans l'atome la présence d'électrons qui interviennent dans les relations de l'atome avec le milieu extérieur, électrons qui rendent compte des phénomènes d'émission et d'absorption de rayonnement et de conductibilité métallique. On constate aussi que, dans bien des cas, des électrons peuvent s'échapper des atomes avec une assez grande facilité : c'est ce qui arrive pour les métaux éclairés par la lumière ultraviolette (phénomène de Hertz), pour les corps chauds (phénomènes d'Edison), pour les gaz ionisés, etc. Rien ne s'oppose à supposer que les électrons qui peuvent être facilement détachés de l'atome proviennent de la même région que ceux qui émettent et absorbent le rayonnement. En particulier, les vitesses que l'on est amené à leur attribuer sont du même ordre dans les deux cas (10^7 cm : sec).

Mais il existe des électrons dont le rôle dans l'atome est tout différent et dont l'existence nous est révélée par les phénomènes radioactifs ; ce sont les électrons qui constituent les rayons β. Un tel électron est caractérisé par cette considération qu'*il ne peut être séparé de l'atome qui le contient sans que cette séparation entraîne nécessairement la destruction de l'atome*. Il semble bien que ce fait fondamental suffise pour prouver que les électrons qui se trouvent dans ces conditions ne sauraient être assimilés

au point de vue de la structure de l'atome, à ceux dont le départ n'occasionne aucune perturbation de caractère atomique. Je reviens donc sur la proposition que j'ai déjà faite précédemment et qui consiste à établir entre les deux espèces d'électrons dans l'atome une distinction nette, en les désignant par des noms différents.

Les électrons qui ne peuvent être séparés de l'atome sans que celui-ci change de nature peuvent être nommés *électrons essentiels*. Il est naturel de supposer qu'ils font partie du noyau. Cette supposition est rendue probable par l'ordre de grandeur de leur vitesse d'expulsion, laquelle, pour certains d'entre eux, est très voisine de celle de la lumière et, en tout cas, dépasse en général 10^9 cm : sec. Elle est donc considérablement plus grande que celle des électrons de rayonnement. En ce qui concerne ces derniers, il est naturel de les supposer placés dans la périphérie de l'atome, avec un arrangement en anneaux tel qu'il a été suggéré par Sir J.-J. Thomson. On peut leur donner le nom d'*électrons périphériques*. Je pense que les méthodes proposées par Sir J.-J. Thomson pour déterminer le nombre des électrons dans un atome ne permettent d'atteindre que les électrons périphériques. C'est donc à ces derniers seulement que l'on peut appliquer le résultat d'après lequel le nombre d'électrons par atome est proportionnel au poids atomique et égal peut-être à la moitié environ de ce nombre. Nous ne savons encore rien sur le nombre des électrons essentiels dans les atomes.

En résumé, je pense qu'il est utile d'établir la distinction entre les *électrons essentiels* et les *électrons périphériques* de l'atome, cette distinction étant basée : 1° sur le rôle joué dans l'atome en ce qui concerne une possibilité de séparation ; 2° sur l'ordre de grandeur des vitesses observées dans les deux cas.

M. DE BROGLIE. — Même pour les électrons extérieurs, on doit renoncer à la mécanique ordinaire, si l'on admet les quanta dans les phénomènes photo-électriques.

M. RUBENS. — Il me semble que la liaison des atomes dans la molécule, dans le cas d'une combinaison comme HCl, est autre que pour un élément, comme par exemple H^2 ou Cl^2, car la molécule HCl

émet en tournant, ainsi que le prouve l'absorption dans le spectre ultrarouge à longues ondes, un rayonnement électromagnétique, alors que ce rayonnement n'a pas encore pu être établi jusqu'ici pour les molécules H^2 et Cl^2.

On pourrait admettre d'après cela que les deux atomes d'une molécule HCl sont tenus ensemble par des charges opposées et l'on pourrait se figurer que le processus de la dissociation est introduit par le fait que les deux atomes commencent par égaliser leurs charges. Ils perdent alors leur cohésion pour la plus grande partie et peuvent être séparés sans travail considérable. On peut s'attendre à ce que dans ce cas les atomes dissociés ne soient pas chargés, et que la conductibilité du gaz ne soit pas augmentée dans la dissociation, tout comme dans les considérations de M. Thomson.

M. de Broglie. — Il semble exister deux classes de composés chimiques : dans l'une, les atomes auraient leurs charges séparées et donneraient les phénomènes de rayonnement dont il vient d'être parlé. L'autre correspondrait aux atomes neutres de Sir J.-J. Thomson ; beaucoup de faits paraissent s'interpréter en faveur de cette dernière catégorie. Par exemple, l'examen ultramicroscopique, dans un champ électrostatique, des particules formées dans un gaz au cours de certaines réactions chimiques, montre qu'en général ces particules sont électriquement neutres (à condition d'éviter des causes parasites d'ionisation). Cela s'expliquerait difficilement si, au cours de ces réactions, il y avait mise en liberté d'atomes chargés.

M. Weiss. — La théorie des diélectriques de Debye permet de reconnaître quelles sont les molécules qui possèdent une polarité électrostatique en dehors du champ. Ce sont celles des diélectriques dont la constante est fonction de la température. Il y en a, mais ce cas paraît être plutôt l'exception. Dans le plus grand nombre des cas, la constante diélectrique est indépendante de la température et, par suite, le centre de gravité des charges positives est confondu avec celui des charges négatives.

M. Langevin se demande s'il n'y a pas lieu de faire intervenir

les actions magnétiques parmi celles qui produisent les associations d'atomes, si les actions mutuelles de courants particulaires ne peuvent pas être du même ordre que les actions électrostatiques. Le fait que les moments magnétiques moléculaires ne suivent pas une loi d'additivité dans les combinaisons semble être une indication dans ce sens. Si une molécule n'a pas le même nombre de magnétons que l'ensemble des atomes composants, s'il y a eu, par exemple, compensation mutuelle de magnétons de sens opposé, l'action mutuelle correspondante a dû intervenir pendant la combinaison.

M. Hasenöhrl. — Si j'ai bien compris Sir J.-J. Thomson, on pourrait facilement calculer l'énergie de la combinaison des subatomes dans l'atome. Ce ne serait alors non plus difficile de calculer la stabilité de l'atome en fonction de la température en usant des formules bien connues dans la théorie de la dissociation de Boltzmann. A une température très élevée, on aura certainement dissociation complète; il faudrait calculer jusqu'à quelle température il y a stabilité. Est-ce que Sir J.-J. Thomson pourrait me dire si de tels calculs ont déjà été faits ?

Sir J.-J. Thomson. — Dans une molécule où les atomes ont des propriétés très nettement accusées, comme dans celle citée par le professeur Rubens, il est possible qu'il y ait un transport d'un électron de l'atome électropositif à l'atome électronégatif. Ce transport serait considérablement facilité par la présence de vapeur d'eau, qui pourrait former un composé moléculaire avec la molécule. Des substances dans lesquelles il y aurait un passage d'électricité seraient probablement caractérisées par une haute valeur du pouvoir inducteur spécifique et produiraient une forte ionisation des sels dissous; leur pouvoir inducteur spécifique varierait aussi avec la température.

M. Lindemann. — Il peut être intéressant d'attirer l'attention sur le fait qu'un modèle de molécule, semblable à celui décrit par Sir J.-J. Thomson, semblerait remplir différentes conditions. A moins d'admettre un équilibre dynamique, nous ne pouvons jamais construire un corps au moyen des seules forces électriques.

Tous les phénomènes d'un corps solide indiquent l'existence d'une force répulsive agissant entre les atomes. On peut admettre qu'à une certaine distance en dehors de l'atome, cette force répulsive est contre-balancée par les attractions électrostatiques. Nous obtenons ainsi un modèle d'une molécule gazeuse simple, composée de deux atomes monovalents, consistant en deux noyaux positifs placés à une certaine distance, et deux électrons disposés symétriquement et à angles droits sur la droite joignant les noyaux. Supposant que les électrons de valence se trouvent à une distance égale au rayon de l'atome, lorsque celui-ci n'est pas combiné, ainsi qu'il semblerait être indiqué par le fait que cette hypothèse nous permet de calculer la période de l'effet photo-électrique sélectif, nous pouvons calculer de trois façons la distance des noyaux positifs dans la molécule. En la calculant à partir de la chaleur de combinaison regardée comme égale au travail électrostatique, à partir du moment d'inertie déduit par le professeur Rubens de ses mesures d'absorption, ou à partir de la fréquence des électrons de valence, nous trouvons approximativement la même valeur [1].

M. Langevin. — Le fait, que le pouvoir inducteur spécifique des gaz simples diatomiques ne varie pas avec la température, à densité constante, semble difficile à concilier avec le modèle proposé par Sir J.-J. Thomson dans la figure 1 de son Rapport (p. 29). S'il y avait des doublets représentant un moment électrostastique, un champ électrique extérieur tendrait à orienter les molécules et il en résulterait dans le pouvoir inducteur spécifique un terme inversement proportionnel à la température absolue. M. Debye m'a fait récemment remarquer qu'un tel terme existe dans le cas des gaz composés tels que l'eau, l'acide chlorhydrique, etc. Ces dernières molécules devraient donc renfermer des doublets électrostatiques permanents. Les deux charges d'un tel doublet sont-elles dans un même atome, ou le doublet unit-il deux atomes ?

M. Pope fait remarquer la nécessité d'une explication des

[1] *Verh. d. deutschen Phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. 11[illegible]7.

façons plus compliquées dont la valence se manifeste et du fait que la formation de composés sous l'action de la valence ne peut pas toujours être distinguée nettement de l'addition cristalline. C'est ainsi que le rubidium fournit les composés $Rb\,I$, $Rb\,I^3$, $Rb\,I^5$, $Rb\,I^7$ et le cæsium la substance $Cs\,I^9$; dans tous ces composés, le métal semble être univalent, les composés complexes se dissociant en solution en $Rb\,I$ ou $Cs\,I$ et de l'iode. Mais l'iodure de thallium, $Tl\,I^3$, qui est isomorphe avec le triiodure de rubidium, $Rb\,I^3$, contient du thallium trivalent; l'isomorphisme indiquerait que $Rb\,I^3$ contient aussi un métal trivalent, bien qu'il se comporte comme un composé additionnel, $Rb\,I, I^2$, lorsqu'on le traite par un solvant. Il est donc naturel de penser que les composés $Rb\,I^5$ et $Rb\,I^7$ peuvent aussi contenir des atomes métalliques polyvalents.

Le besoin d'une interprétation de ces aspects complexes de la valence et d'autres encore se fait fortement sentir.

M. Nernst. — La théorie de Sir J.-J. Thomson n'est certainement applicable qu'à des combinaisons qui ont un caractère unitaire (N^2, CH^4, etc.), comme on dit en Chimie; des combinaisons ayant un caractère électrochimique prononcé (comme HCl et d'autres du même genre), qui peuvent d'ailleurs être déjà particulièrement stables, doivent sans doute être traitées d'autre façon. Nous pouvons bien laisser de côté tout d'abord des combinaisons qui sont manifestement ce qu'on appelle des combinaisons de molécules ($K\,I^3$ par exemple) ou même des combinaisons, comme $Cs\,I^7$, qui n'existent pas à l'état gazeux, ni en solution et ne sont, dans certaines circonstances, probablement que des enchevêtrements de divers réseaux cristallins; pour ces combinaisons on doit, comme Werner l'a prouvé, réellement étendre la théorie typique de la valence.

Pour ce qui regarde la combinaison H^3, je voudrais demander à Sir J.-J. Thomson si elle est établie avec certitude et si l'on ne peut pas l'écrire $H^1 . H^2 = H^3$; dans ce cas, elle serait analogue à la combinaison bien connue

$$KI^3 = K + I^1[-I.I^2].$$

Sir J.-J. Thomson pense que des composés moléculaires sont

une conséquence naturelle de la manière de se représenter une combinaison chimique, proposée par lui, puisqu'il y a dans certaines directions autour de la molécule des champs électriques intenses, qui à la molécule peuvent en fixer d'autres, si elles ont des moments électriques considérables.

Quant à H^3, il voudrait faire remarquer que, puisqu'elle a pu être gardée et emmagasinée, elle doit pouvoir exister à l'état neutre et ne peut pas dans cet état être représentée par H^+.

M. Langevin. — Comment Sir J.-J. Thomson peut-il caractériser l'existence du composé H^3 quand sa molécule est électriquement neutre ?

Sir J.-J. Thomson. — Si chaque atome de H, bien qu'électriquement neutre, se comportait comme un doublet électrique, les trois atomes pourraient tenir ensemble tout comme trois aimants le feraient s'ils étaient placés de façon à former un triangle.

M. Wien. — Il me semble qu'il y a une difficulté pour expliquer l'absorption de la lumière. Quand un atome n'a pas reçu assez d'énergie pour accumuler un quantum entier, cette énergie n'est pas retenue par l'atome, mais émise dans toutes les directions. Il en résulte une diffusion de la lumière, que l'on n'observe pas dans les corps homogènes.

Les électrons des divers atomes ayant des positions irrégulières et n'absorbant pas en même temps la même quantité de lumière, les rayons diffusés ne peuvent par conséquent pas avoir les mêmes phases et donner lieu à une interférence qui pourrait supprimer la diffusion de la lumière.

Sir J.-J. Thomson. — On peut envisager la propagation de la lumière à travers tout milieu réfringent comme accompagnée d'une diffusion de la lumière par les molécules du milieu. La raison pour laquelle l'intensité est beaucoup plus grande dans la direction de propagation que dans toute autre direction est celle-ci, que suivant cette direction les ondes produites par la lumière diffusée ont toutes même phase, alors que dans d'autres directions elles ont des phases différentes, lorsqu'elles se réunissent. Pour cette raison, l'intensité est beaucoup plus petite.

M. Lindemann. — Si Sir J.-J. Thomson n'avait pas rejeté toute idée d'être capable de se passer de la théorie du quantum, je lui aurais demandé comment son modèle explique les phénomènes de la chaleur spécifique, dont la théorie du quantum rend si exactement compte. Le modèle d'atome n'expliquerait, me semble-t-il, le rayonnement que conformément à une loi autre que celle de Rayleigh, si la force attractive était confinée dans un cône géométrique, c'est-à-dire si les parois du cône étaient infiniment minces et si les charges électriques étaient concentrées en un point géométrique. Si tel n'était pas le cas, nous aurions une transition continue d'un des champs de force à l'autre, ce qui conduirait à la formule de Rayleigh.

M. Warburg. — Il y a une classe importante de phénomènes qui doivent dépendre de la structure de l'atome et qui n'a pas été discutée dans le rapport de Sir J.-J. Thomson. Je fais allusion aux réactions photochimiques et je serais très heureux de savoir quelle est la manière de voir de Sir J.-J. Thomson à ce sujet.

Pour ma part, je voudrais faire quelques remarques sur cette matière. Dans son travail sur la conduction de l'électricité à travers les gaz, Sir J.-J. Thomson exprime l'opinion que la première phase d'un processus photochimique pourrait être un effet photoélectrique, c'est-à-dire la mise en liberté d'un électron par un atome et la même idée a dernièrement servi de base à la théorie de divers chercheurs.

Or, il me semble qu'il y a à cette manière de voir plusieurs objections graves, qui ont déjà été soulevées par le professeur Lenard.

En premier lieu, exception faite peut-être pour quelques expériences du professeur Haber, on n'a jamais trouvé la moindre conductibilité électrique accompagnant les réactions chimiques par lesquelles une molécule se scinde en ses atomes constituants.

A son tour, le professeur Lenard constate qu'un champ électrique n'a pas d'influence sur l'action photochimique. J'ai moi-même trouvé, dans quelques expériences qui n'ont pas été publiées, qu'un champ électrique alternatif intense n'a pas d'influence sur la décomposition photochimique de l'ammoniaque à l'état gazeux.

Mais, à mon sens, l'objection la plus grave se trouve dans le fait établi par le professeur Lenard, que l'effet photo-électrique sur l'air, découvert par lui, n'est produit que par les courtes longueurs d'onde de la région de Schumann, alors que les longueurs d'onde plus grandes, qui ne sont pas capables de mettre des électrons en liberté, ont le pouvoir d'ozoniser l'air ou l'oxygène.

On peut montrer que ces observations s'accordent avec d'autres faits. Suivant Franck et Hertz, la « tension d'ionisation » est de 9 volts pour l'oxygène, de 7,5 volts pour l'azote, de sorte que l'énergie nécessaire pour ioniser une molécule d'azote est égale à

$$\frac{7,5 \times 10^{8} \times 4,69 \times 10^{-10}}{3 \times 10^{10}} = 11,7 \times 10^{-12} \text{ erg},$$

et le quantum d'énergie $h\nu$, correspondant à la longueur d'onde $0^{\mu},17$ de la région de Schumann, a à peu près la même valeur, savoir, $11,6.10^{-12}$. Or je trouve que la longueur d'onde $0^{\mu},253$ ozonise l'oxygène de 100 atmosphères de pression et le quantum d'énergie correspondant à cette longueur d'onde est $7,8.10^{-12}$ erg, ce qui est beaucoup plus petit que l'énergie correspondant à la tension d'ionisation de 9 volts, c'est-à-dire de $14,1.10^{-12}$ erg nécessaire pour ioniser une molécule d'oxygène.

Je pense que les processus impliqués dans l'ionisation de l'oxygène sont fort différents de ceux qui se déroulent dans l'ionisation, de sorte que le travail nécessaire dans les deux cas pourrait ne pas être le même.

M. Lorentz. — Je trouve des difficultés à me représenter la manière dont l'électron sera éloigné du tube imaginé par Sir J.-J. Thomson à travers la surface qui le limite. Ce déplacement ne me semble guère possible si la particule est assujettie seulement aux forces attractive et répulsive qui sont admises dans le moment, et si une certaine résonance est nécessaire pour que l'électron obtienne la vitesse requise.

Après un déplacement de l'électron dans le sens radial, il y aura une force résultante qui tend à le ramener vers sa position d'équilibre, et des vibrations infiniment petites dans cette direction auront une fréquence propre déterminée. Mais un déplacement infiniment petit, perpendiculaire au rayon de la sphère, ne

donnera lieu à aucune force quasi élastique. Il s'ensuit qu'une augmentation progressive de l'énergie de l'électron, sous l'action d'une série continuelle d'ondes, ne peut avoir lieu que dans le cas où ces ondes tendent à déplacer la particule dans le sens radial.

Sir J.-J. Thomson a déjà remarqué que, même pour cette direction, l'effet de résonance est nécessairement limité par la circonstance que, pour des déplacements un peu considérables, la force résultante n'est plus proportionnelle à l'écart, et que, par conséquent, les vibrations cessent d'être simples et à fréquence constante.

Je voudrais signaler une autre difficulté encore.

Dans la notation de Sir J.-J. Thomson, l'énergie potentielle — qu'on peut supposer nulle à distance infinie — a la valeur

$$\frac{Ce}{2a^2} - \frac{Ae}{a} = -\frac{Ae}{2a}$$

dans la position d'équilibre, et la valeur

$$-\frac{Ae}{2a}$$

à l'extérieur du cône à égale distance du centre. Pour que l'électron puisse traverser la surface du cône, il faut donc qu'il ait acquis une vitesse correspondant à une énergie cinétique $\frac{Ae}{a}$. Or, cette vitesse ne peut jamais être atteinte dans une vibration radiale, car les valeurs que je viens d'indiquer montrent que l'électron s'éloignera *dans le cône* à distance infinie dès qu'il aura la vitesse correspondant à une énergie moitié moindre, $\frac{Ae}{2a}$. D'ailleurs, on voit immédiatement que le travail nécessaire, pour déplacer l'électron à travers la surface tubulaire, est égal à celui qu'il faudrait pour le porter à distance infinie à l'intérieur du cône et pour le ramener ensuite à la distance primitive du centre dans la région où il y a seulement la force répulsive. Ce dernier déplacement exige un travail positif et le travail correspondant au premier déplacement doit donc être inférieur à l'énergie que l'électron doit avoir pour traverser la surface du tube.

On peut essayer d'éviter cette difficulté en introduisant des

forces magnétiques qui produisent un changement continuel dans la direction du mouvement, mais il reste à démontrer que, dans ces nouvelles circonstances, l'électron peut réellement prendre la vitesse que lui suppose Sir J.-J. Thomson.

Du reste, l'hypothèse proposée soulève une autre objection, de nature plus générale. On peut considérer comme démontré qu'un modèle dans lequel tout se passe suivant les lois de la Mécanique ordinaire conduira à la formule de Lord Rayleigh pour le rayonnement noir. Comme le modèle de Sir J.-J. Thomson ne contient rien qui soit incompatible avec les règles de la Mécanique, il semble fort douteux qu'on puisse en tirer la vraie loi du rayonnement (1).

M. Brillouin. — La difficulté signalée par M. Lorentz peut être levée, à ce qu'il semble, en introduisant des forces quasi visqueuses très anisotropes, l'une très intense suivant le rayon, l'autre insignifiante normalement au rayon. Le mouvement radial de l'électron ne prendrait jamais qu'une amplitude très petite, même au maximum de résonance, tandis que le mouvement transverse par simple entraînement, sans résonance, proportionnel à l'amplitude incidente, quelle que soit la période, pourrait être beaucoup plus ample et permettre à l'électron de sortir latéralement : mais les relations de l'émission ainsi obtenue avec les propriétés de la source excitatrice ne sont guère satisfaisantes.

M. Langevin. — Sir J.-J. Thomson attribue la répulsion en raison inverse du cube de la distance à un mouvement de rotation avec moment constant de quantité de mouvement. D'autre part, il applique cette même loi de répulsion à des particules cathodiques venant du dehors pour en déduire que l'énergie émise sous forme de rayons de Röntgen augmente comme la quatrième puissance de la vitesse de ces particules. Est-il possible de concilier ces deux points de vue ? Comment la particule cathodique incidente pourrait-elle acquérir par rapport au centre de l'atome le moment particulier de quantité de mouvement qui correspond à la constante B de la loi de répulsion ?

(1) Voir *La théorie du rayonnement et les quanta. Rapports et discussions du premier Conseil de Physique*, Paris, 1912, p. [illegible].

M. WOOD. — Je voudrais attirer l'attention sur le fait que la « diffusion » sans absorption appréciable, exigée par Sir Joseph Thomson, a été trouvée dans le cas des vapeurs de mercure et de sodium. Si la vapeur de métal est à très basse pression (disons $0^{mm},001$), l'énergie monochromatique enlevée au rayon incident est complètement réémise ou diffusée par les molécules de mercure, sans changement de longueur d'onde; si la pression est élevée (une ou deux atmosphères par exemple), une réflexion sélective remplace la réflexion diffuse. Si, d'un autre côté, la pression est graduellement augmentée par l'introduction d'un gaz chimiquement inerte (hydrogène ou azote), la diffusion diminue proportionnellement à l'augmentation de pression, et est remplacée par une véritable absorption, dans laquelle se produit une transformation d'énergie. Il me semble que cette différence entre l'effet produit par la proximité de molécules semblables et celui provenant de la présence de molécules dissemblables (azote) a quelque importance dans la théorie de l'absorption. On trouvera le travail expérimental se rapportant à ce sujet dans le *Philosophical Magazine* de 1912 ([1]) et dans des Mémoires qui sont sur le point d'être publiés par L. Dunoyer et par moi-même.

Mme CURIE. — *Sur la loi fondamentale des transformations radioactives.* — Dans l'étude de la constitution des atomes qui nous occupe en ce moment, les phénomènes de la radioactivité apportent des moyens d'investigation importants. Pour se former une opinion sur la distribution des charges dans l'atome, MM. J.-J. Thomson et Rutherford utilisent les perturbations apportées dans la propagation des rayons β ou α par la matière que traversent ces rayons. On est ainsi conduit à des conclusions importantes relativement au nombre des électrons dans l'atome (tout au moins celui des électrons *périphériques*) et à la conception d'un noyau central positif de petites dimensions entouré d'une distribution d'électrons. En ce qui concerne les relations entre la structure des atomes de diverses espèces, les phénomènes bien établis de transformations radioactives nous conduisent à

[1] WOOD, *Selective reflexion, scattering and absorption by resonating gas molecules* (*Phil. Mag.*, 6e série, t. XXIII, 1912, p. 689).

admettre que l'atome d'hélium constitue l'une des pierres angulaires de l'édifice atomique pour environ 20 atomes radioactifs et, probablement, pour les atomes en général. Il est, par exemple, très remarquable que dans les transformations successives d'un atome d'une substance telle que l'uranium, la séparation d'un atome d'hélium se produit à plusieurs reprises, indiquant que les atomes d'hélium constituent des groupements qui existent dans l'atome primitif avec une certaine indépendance. On peut espérer que, grâce à leur caractère strictement atomique, les phénomènes radioactifs se montreront aptes à nous renseigner de plus en plus sur la structure des atomes.

Actuellement, je me propose d'attirer votre attention sur un côté de la question qui n'a pas encore été envisagé dans cette réunion et qui cependant est en liaison étroite avec la question de la constitution des atomes. Je veux parler des réflexions qui peuvent être suggérées par *la loi fondamentale des transformations radioactives*.

Cette loi exponentielle est bien connue; elle a été découverte par l'expérience et sert de base à la théorie des transformations radioactives. Elle dit que si N_0 atomes d'une substance radioactive simple existent au temps o, le nombre N de ces atomes présents au temps t est donné par la formule

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

où λ est une constante caractéristique de la substance considérée, nommée sa *constante radioactive*. On peut aussi écrire

$$dN = -\lambda N_0 e^{-\lambda t}\, dt = -\lambda N\, dt.$$

Le nombre des atomes transformés dans l'intervalle de temps dt rapporté à l'unité de temps est une fraction déterminée du nombre d'atomes présent. Ainsi qu'il a souvent été remarqué, cette loi, qui est également observée dans quelques transformations chimiques (transformations monomoléculaires irréversibles), exprime seulement ce fait que la probabilité de la transformation est, à un moment donné, la même pour tous les atomes considérés. C'est donc une loi statistique qui s'applique d'autant plus exactement que le nombre des atomes mis en jeu est plus

grand, et à partir de laquelle on peut prévoir des écarts dont la distribution peut être soumise au calcul. La loi moyenne a été vérifiée surtout avec une grande approximation dans le cas de l'émanation du radium; le rapport de la quantité initiale à la quantité finale dans certaines expériences était de l'ordre 10^6 et davantage. La loi de distribution des écarts a été vérifiée sur l'émission des particules α du radium et du polonium.

La loi exponentielle dont il s'agit est d'une importance fondamentale. On peut en chercher une interprétation. Celle-ci résulterait immédiatement si l'on admettait que la transformation d'un atome est déterminée par une sorte de mécanisme de déclanchement qui dépend d'une cause extérieure à l'atome. On pourrait concevoir en ce cas que, parmi tous les atomes, ceux qui se transforment à un moment donné sont ceux qui se trouvent par rapport à l'action de cette cause extérieure dans une position particulièrement favorable. Si le nombre des atomes est grand, l'agitation thermique pourra fournir les conditions suffisantes pour que la loi du hasard s'applique à l'action efficace de la cause extérieure sur l'ensemble des atomes.

Cette interprétation est simple. Mais comme, jusqu'à présent, il a été impossible d'observer une influence des causes extérieures sur les transformations radioactives, l'hypothèse qui fait intervenir de telles causes manque de tout appui expérimental.

Si l'on renonce à faire intervenir des causes extérieures, il devient difficile de concevoir un mécanisme conduisant à la loi exponentielle. Si la cause de transformation d'un atome déterminé n'est pas hors de cet atome, elle doit lui être intérieure. Et puisque, parmi un grand nombre d'atomes présents, certains se détruiront aussitôt, tandis que d'autres pourront exister pendant un temps très long, il n'est plus possible de considérer comme entièrement semblables tous ces atomes d'une même substance simple, mais on doit admettre que la différence de leurs destinées est déterminée par les différences individuelles. Une nouvelle difficulté se présente alors; les différences que nous ferons intervenir doivent être de telle nature qu'elles ne puissent déterminer ce que l'on peut nommer le *vieillissement* de la substance; elles doivent être telles que la probabilité pour qu'un atome dure encore un temps donné soit indépendante du temps pendant lequel il a

déjà existé. Toute théorie de la structure des atomes devra remplir cette condition si l'on se place au point de vue précédent.

Je suis ainsi amenée à parler d'une hypothèse faite par M. Debierne pour satisfaire à cette condition. M. Debierne fait remarquer que, dans le cas d'une réaction monomoléculaire chimique irréversible, c'est l'agitation thermique qui assure la constance de la probabilité de destruction d'une molécule individuelle. Elle constitue l'élément de désordre qui renouvelle constamment, par l'intermédiaire des chocs, l'état des molécules; elle est donc la cause réelle de la forme exponentielle de la loi de destruction. On comprend ainsi pourquoi les variations de température influencent fortement la vitesse de transformation.

Il n'en est pas de même pour les transformations radioactives qui ne semblent pas influencées par la température. Nous avons récemment montré, M. Kamerlingh Onnes et moi, qu'à la température de l'hydrogène liquide, le rayonnement du radium n'est pas modifié à la précision de 1 pour 5000. C'est donc à cette même précision que la vitesse de destruction du radium doit être considérée comme constante dans ces limites de température.

L'absence de toute influence de la température sur les transformations radioactives oblige à chercher à l'intérieur de l'atome l'élément de désordre nécessaire pour expliquer l'application d'une loi de hasard.

M. Debierne suppose que chaque atome passe dans un petit intervalle de temps par un grand nombre d'états différents, mais que l'état moyen reste constant et indépendant des circonstances extérieures. Il en résulte que les propriétés sont exactement les mêmes en moyenne pour tous les atomes d'une même espèce. M. Debierne pense que pour réaliser cette succession d'états variables avec probabilité constante de destruction, il est nécessaire d'admettre une grande complexité de la structure intérieure des atomes, ceux-ci étant composés d'un grand nombre d'éléments doués de mouvements désordonnés. Cette agitation intra-atomique déterminerait de temps en temps un état instable suivi de la transformation de l'atome. Elle doit être considérée comme indépendante du mouvement général d'agitation moléculaire, c'est-à-dire de la température.

L'agitation intra-atomique est localisée, selon M. Debierne, dans la partie centrale de l'atome, le noyau central qui constitue la partie la plus importante de l'atome, et M. Debierne pense qu'on pourrait peut-être définir une sorte de température interne de l'atome beaucoup plus élevée que la température extérieure, conformément à ce fait que les vitesses des constituants du noyau central doivent être très élevées, à en juger par la vitesse des projectiles expulsés par l'atome lors des transformations radioactives. La région externe de l'atome est occupée par des électrons périphériques dont les vitesses sont beaucoup moins élevées.

Le désordre intra-atomique doit être d'une nature particulière. On a des raisons pour croire que les atomes d'une même substance ne peuvent être très différents : c'est ainsi que les particules α expulsées par les atomes radioactifs d'une même espèce ont des vitesses initiales égales à la précision près des expériences. Il faut donc supposer que les écarts à partir d'un état moyen sont petits, mais absolument irréguliers.

On pourrait ainsi supposer que l'état intra-atomique n'est pas absolument indépendant des causes extérieures et de l'agitation moléculaire et qu'un échange d'énergie se produise dans une très faible mesure, bien que cela n'ait pu encore être constaté par l'expérience. La possibilité d'influencer les transformations radioactives ne serait pas alors complètement exclue.

M. Debierne fait aussi remarquer qu'une relation remarquable a été établie par M. Geiger entre les constantes radioactives des éléments radioactifs et les parcours des particules α expulsées lors des transformations correspondantes. Les logarithmes des constantes radioactives sont proportionnels aux logarithmes des parcours. Il revient au même de dire que la probabilité de la destruction d'un atome d'une certaine espèce est reliée par une relation simple à la vitesse d'expulsion des particules α. Cette relation est la première que l'on ait trouvée pour la cinétique de l'atome.

Je n'entrerai pas dans d'autres considérations générales développées par M. Debierne relativement à la structure des atomes, car elles sont très analogues à celles qui ont déjà trouvé place dans la discussion.

Je crois seulement intéressant d'insister sur l'idée d'un désordre intra-atomique. On peut se demander si la réalisation de celui-ci

implique nécessairement une structure compliquée déterminée par un grand nombre de paramètres, et si le même résultat ne pourrait être obtenu avec une structure atomique assez simple, le grand nombre des atomes introduisant seul la loi du hasard. L'image suivante permet de se rendre compte de ce que j'entends par là. Imaginons une molécule qui est mobile à l'intérieur d'une boîte munie d'une petite ouverture. Quand la molécule, au cours de son mouvement, rencontrera l'ouverture, elle sortira de la boîte et le système sera profondément modifié. Si nous disposons d'un grand nombre de boîtes contenant chacune une molécule, et si les vitesses et les positions initiales des molécules sont différentes, il pourra peut-être arriver que le phénomène de sortie des molécules paraîtra régi par la loi du hasard, bien qu'il s'agisse de systèmes de constitution relativement simple.

M. Nernst. — A vrai dire, d'après la théorie de Planck, on ne doit pas s'attendre à trouver une influence de la température sur la vitesse de la désagrégation radioactive aux basses températures; mais aux températures très élevées il devrait s'en manifester une, notamment dès que les quantités d'énergie absorbées par l'atome même (non par sa rotation) sont commensurables avec l'énergie des particules α.

M. Rutherford. — Je suis tout à fait d'accord avec la manière de voir générale de Mme Curie et du Dr Debierne que la preuve déduite de l'étude des transformations radioactives jette une forte lumière sur le problème de la constitution des atomes. Au sujet de la théorie du noyau atomique, il en résulte nécessairement que la distribution électronique extérieure, c'est-à-dire le système des électrons périphériques, intervient seule dans les phénomènes physiques et chimiques ordinaires, tandis que les transformations radioactives ont leur origine dans le noyau de l'atome. La loi de la transformation radioactive, universelle pour toutes les substances radioactives, paraît ne pouvoir être expliquée que comme une conséquence générale de troubles fortuits dans le noyau, conformément aux lois de probabilité. Mais, dans l'état actuel de nos connaissances, il ne paraît pas possible de se former une idée bien nette quant à la constitution du noyau atomique même, ni des causes qui conduisent à sa désintégration.

M. Rubens. — Les grandes quantités d'hélium qu'on observe sur le Soleil et beaucoup d'étoiles fixes paraissent tout de même indiquer une influence des températures très élevées sur la désagrégation radioactive de l'atome. La température à la surface du Soleil n'est, il est vrai, que de 6000°, mais à l'intérieur les températures sont sans aucun doute beaucoup plus hautes et probablement d'un tout autre ordre de grandeur. D'ailleurs, à côté du mouvement thermique désordonné, des mouvements ordonnés à vitesse inouïe, comme il s'en présente probablement dans les protubérances, peuvent jouer ici un rôle. On pourrait se figurer que, dans de pareilles conditions, même les atomes des substances, qui dans nos laboratoires ne sont pas radioactives, se désagrègent.

M. Langevin. — Il me semble intéressant de se demander dans quelle mesure la loi de probabilité, suivie par les transformations, exige, comme le pense M. Debierne, une structure complexe pour chaque atome individuellement, et implique la nécessité d'un grand nombre de paramètres pour fixer la configuration d'un atome. Dans un cas aussi simple que celui du problème des trois corps, la forme des trajectoires est déjà très complexe. Comme l'a montré Henri Poincaré, à l'exclusion de cas exceptionnels de probabilité nulle, une trajectoire quelconque tourne indéfiniment, s'approche de solutions asymptotiques pour s'en éloigner ensuite et présente l'aspect d'un fil pelotonné. On n'aurait pas besoin d'augmenter beaucoup le nombre de degrés de liberté du système pour avoir le droit d'appliquer le postulat de Maxwell : chaque atome, parti d'une configuration initiale quelconque, pourra passer, au cours du temps, aussi près qu'on le voudra d'une configuration donnée, celle, par exemple, qui permet la destruction spontanée. Peut-on se demander quel serait le nombre minimum de degrés de liberté nécessaire pour que la loi du hasard soit suivie au degré de précision que donnent les expériences? Il suffirait par exemple d'admettre que la distribution en phase initiale des divers atomes est sensiblement uniforme sur la surface d'énergie constante si l'on veut supposer à tous les atomes une même énergie interne.

M. Brillouin. — La remarque de M. Nernst paraît extrêmement

intéressante. Si l'influence de la température, nulle au-dessous d'une certaine limite, croît extrêmement vite dès que cette limite est dépassée, il y a surtout intérêt à opérer à très haute température; il semble qu'on pourrait essayer d'enfermer un élément radioactif à très courte vie dans une bombe contenant un mélange explosif, mesurer N_0, produire l'explosion, mesurer de nouveau N_0 aussitôt après refroidissement. Si une haute température influe sur la vie moyenne, la disparition plus rapide pendant que la température est plus élevée se traduira par une différence entre N_0 après et N_0 avant. Je ne sais pas d'ailleurs si la réalisation d'un tel plan d'expérience ne se heurterait pas à des difficultés considérables.

Mme Curie. — On ne s'attend qu'à de très petits effets et l'on cherche à les mettre en évidence par des méthodes de compensation.

M. Wien. — A mon avis, on ne peut s'attendre à trouver une influence de la température sur les processus radioactifs que lorsque la température est tellement élevée, que la force viv emoyenne des atomes, provenant du mouvement thermique, devient comparable à la force vive des rayons corpusculaires. D'après cela, on devrait s'attendre à trouver une influence de la température en premier lieu dans les transformations radioactives où se présentent des rayons β à faible vitesse.

M. Lindemann. — Ainsi que le professeur Nernst l'a fait remarquer, l'émission d'une particule β à vitesse 10^{10} correspondrait à un quantum de 5.10^{-8}. Des degrés de liberté dont le quantum serait de cet ordre ne varieraient avec la température que si $\frac{h\nu}{kT}$ était de l'ordre de l'unité, c'est-à-dire si T était de l'ordre 4.10^{8}. Le seul moyen de porter des substances radioactives à des températures de cet ordre serait de donner une très haute vitesse aux atomes radioactifs dans un tube à rayons positifs et de les laisser frapper un solide ou de bombarder le matériel radioactif au moyen de rayons positifs ou de rayons cathodiques. Les expériences de Sir Joseph Thomson ou de Sir William Ramsay, où il serait fait usage de cette dernière méthode avec des matériaux non radio-

actifs, pourraient peut-être nous conduire à prévoir une augmentation considérable de l'activité des matériaux radioactifs. L'objection que du radium en équilibre avec de l'émanation n'est pas affecté par le bombardement de particules α serait réfutée par le fait que la probabilité de la rencontre d'une particule α avec un atome de radium au moment où il est dans les conditions voulues pour se désagréger est petite, eu égard au petit nombre de particules α en comparaison du nombre de rayons canaux ou cathodiques aisément produits dans un tube à vide.

LES PHÉNOMÈNES D'INTERFÉRENCES

DES RAYONS DE RÖNTGEN

PRODUITS PAR LE RÉSEAU TRIDIMENSIONAL DES CRISTAUX;

Par M. v. LAUE.

INTRODUCTION.

Depuis plus de 60 ans existe en cristallographie la théorie d'après laquelle la différence essentielle entre les états cristallin et solide amorphe consiste en ceci que, dans le premier état, les atomes ou les molécules sont groupés suivant des réseaux dans l'espace. Au début, cette théorie était surtout fondée sur les propriétés de rationalité bien connues des cristaux, puis encore appuyée par certaines considérations sur le clivage. Mais il ne pouvait être question d'une vérification immédiate, sous le microscope par exemple, aussi longtemps que pour toutes les vibrations électromagnétiques dont on pouvait disposer, la plus petite longueur d'onde était du même ordre de grandeur (10^{-5} cm) que dans la lumière visible. Car, bien que les constantes des réseaux cristallins ne puissent encore être établies en aucun cas d'une façon certaine, on peut néanmoins déduire de la densité, du poids moléculaire des cristaux et du nombre des atomes par atome-gramme que leur ordre de grandeur doit être 10^{-8} cm. Pour la lumière visible et toutes les radiations à ondes plus longues, les cristaux sont, dans ces conditions, des milieux continus.

Cet état de choses ne se modifia que lorsqu'on reconnut dans les rayons Röntgen un rayonnement à ondes beaucoup plus courtes. Les mesures de diffraction de Haga et Wind, Walter et Pohl, ainsi que les estimations de la longueur d'onde d'après le mode de génération de ces rayons conduisirent à un ordre de grandeur de 10^{-9} cm. Pour de pareilles ondes, des réseaux à constantes de l'ordre 10^{-8} conviendraient exactement : le fait que, dans les cristaux, on a affaire

non pas à des réseaux à périodicité simple, comme en optique, mais à des réseaux dans l'espace à triple périodicité, doit évidemment avoir une influence sur les phénomènes de diffraction, mais ne peut pas empêcher leur production.

Telles furent les considérations qui conduisirent aux expériences de Friedrich et Knipping, dans lesquelles un faisceau de rayons Röntgen fut lancé à travers un cristal et les spectres de réseau diffractés furent reçus sur une plaque photographique placée derrière. Vous savez que le résultat fut inattendu au point de vue de sa beauté et de sa simplicité relative. Un grand nombre d'autres recherches vinrent s'y attacher, de sorte que déjà maintenant, une année et demie après la première épreuve de cette espèce, nous disposons d'une riche moisson de données. J'ai l'honneur d'avoir été chargé de vous donner ici un aperçu de ces recherches et comme, malgré quelques points encore restés obscurs, la théorie a montré son utilité pour diriger les recherches et y mettre de l'ordre, vous me permettrez de commencer par développer cette théorie.

PREMIÈRE PARTIE.

1. *Théorie générale.* — Nous déterminerons le lieu du « centre » d'un atome dans le réseau à trois dimensions par les coordonnées rectangulaires x, y, z, dont le système d'axes est orienté de façon quelconque et dont l'origine est placée au centre d'un atome quelconque de la partie irradiée du réseau. Nous supposerons d'abord que le réseau appartient au type le plus général, triclinique, dans lequel les arêtes du parallélépipède élémentaire, — représenté ici par les trois vecteurs, $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$, — ont des longueurs et des directions quelconques. Les coordonnées des centres des atomes ou, pour abréger, des atomes eux-mêmes, sont alors

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} x &= m_1 \mathfrak{a}_{1x} + m_2 \mathfrak{a}_{2x} + m_3 \mathfrak{a}_{3x},\\ y &= m_1 \mathfrak{a}_{1y} + m_2 \mathfrak{a}_{2y} + m_3 \mathfrak{a}_{3y},\\ z &= m_1 \mathfrak{a}_{1z} + m_2 \mathfrak{a}_{2z} + m_3 \mathfrak{a}_{3z},\end{aligned}\right.$$

où m_1, m_2, m_3 sont des nombres entiers, positifs ou négatifs (zéro inclusivement), numérotant l'atome.

Nous considérerons le rayonnement incident comme un système d'ondes planes et de vibrations sinusoïdales. Chaque atome est

alors le point de départ d'une onde sphérique, qu'à une grande distance r nous pouvons représenter par

$$\Psi \frac{e^{-ikr}}{r}.$$

La fonction Ψ, qui dépend de la longueur d'onde λ, des cosinus de direction ($\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$) du rayon incident et des cosinus de direction (α, β, γ) du rayon vecteur de l'atome à l'origine, mais ne dépend plus de r, nous la laissons provisoirement indéterminée : plus tard nous aurons à en parler longuement. Si l'on étend alors à des réseaux dans l'espace la théorie ordinaire des réseaux, on trouve, qu'en un point infiniment éloigné, l'intensité de la vibration résultante est proportionnelle à

$$(2) \qquad |\Psi|^2 \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3},$$

où l'on a posé pour abréger

$$A_1 = \frac{2\pi}{\lambda}[a_{1x}(\alpha - \alpha_0) + a_{1y}(\beta - \beta_0) + a_{1z}(\gamma - \gamma_0)],$$

. . . .

Nous avons fait, pour arriver là, la supposition, sans importance pour ce qui va suivre, que la partie irradiée du cristal est un parallélépipède dont les côtés ont les longueurs $2M_1a_1$, $2M_2a_2$, $2M_3a_3$. Indépendamment de cette hypothèse, on peut dire qu'une intensité notable ne peut être attendue que là où les trois quotients de sinus sont au moins approximativement des maxima principaux, c'est-à-dire là où les équations

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{lll} A_1 = 2h_1\pi & \text{ou} & a_{1x}(\alpha - \alpha_0) + a_{1y}(\beta - \beta_0) + a_{1z}(\gamma - \gamma_0) = h_1\lambda, \\ A_2 = 2h_2\pi & \text{ou} & a_{2x}(\alpha - \alpha_0) + a_{2y}(\beta - \beta_0) + a_{2z}(\gamma - \gamma_0) = h_2\lambda, \\ A_3 = 2h_3\pi & \text{ou} & a_{3x}(\alpha - \alpha_0) + a_{3y}(\beta - \beta_0) + a_{3z}(\gamma - \gamma_0) = h_3\lambda \end{array} \right.$$

sont vérifiées avec des valeurs entières de h_1, h_2 et h_3.

2. *Conséquences générales.* — Nous allons transformer ces équations en introduisant dans les directions $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ et α, β, γ les vecteurs unités $\mathfrak{s}_0$ et $\mathfrak{s}$, dont les composantes sont données par les cosinus de direction correspondants eux-mêmes. Ainsi nous

déduisons de (2)

$$(3)\quad \begin{cases} (\mathfrak{a}_1, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_1\lambda, \\ (\mathfrak{a}_2, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_2\lambda, \\ (\mathfrak{a}_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_3\lambda. \end{cases}$$

Si nous introduisons le vecteur $\mathfrak{h}$ défini par

$$(4)\qquad (\mathfrak{a}_1\mathfrak{h}) = h_1\lambda, \qquad (\mathfrak{a}_2\mathfrak{h}) = h_2\lambda, \qquad (\mathfrak{a}_3\mathfrak{h}) = h_3\lambda,$$

il vient nécessairement et sans indétermination

$$(5)\qquad \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{h}.$$

Comme le produit scalaire

$$(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{s}) = a_1 \cos(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{s}),$$

la première des équations (3) est vérifiée pour des valeurs déterminées de l'angle $(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{s})$ formé par $\mathfrak{a}_1$ et $\mathfrak{s}$, c'est-à-dire sur un faisceau de cônes circulaires ayant le vecteur $\mathfrak{a}_1$ comme axe. Une chose analogue peut être dite des deux autres équations. On peut donc prévoir un maximum d'interférence là où les trois faisceaux de cônes, tracés à partir du même point comme sommet, ont une droite commune. Pour une longueur d'onde déterminée λ, ce n'est évidemment qu'exceptionnellement que cette circonstance sera *exactement* réalisée, mais on peut prévoir que ce n'est pas une vérification mathématiquement exacte qui importe, mais simplement une vérification approchée; nous y reviendrons plus loin. Comme première confirmation de la théorie, nous ferons remarquer que, sur toutes les photographies d'interférences, les points d'interférences peuvent effectivement être rangés suivant des systèmes de sections coniques interrompues. Dans divers cas, par exemple pour le sulfate de nickel, une pareille coordination s'impose à l'œil.

La subdivision du réseau tridimensional en parallélépipèdes élémentaires peut toujours être faite d'une infinité de façons. Cela revient à substituer aux trois vecteurs $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ trois autres :

$$\begin{aligned} \mathfrak{a}'_1 &= \alpha_1^1\,\mathfrak{a}_1 + \alpha_1^2\,\mathfrak{a}_2 + \alpha_1^3\,\mathfrak{a}_3, \\ \mathfrak{a}'_2 &= \alpha_2^1\,\mathfrak{a}_1 + \alpha_2^2\,\mathfrak{a}_2 + \alpha_2^3\,\mathfrak{a}_3, \\ \mathfrak{a}'_3 &= \alpha_3^1\,\mathfrak{a}_1 + \alpha_3^2\,\mathfrak{a}_2 + \alpha_3^3\,\mathfrak{a}_3. \end{aligned}$$

les coefficients α_i^h sont entiers et leur déterminant A a la valeur 1, puisque les grandeurs des parallélépipèdes construits sur $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ et $\mathfrak{a}'_1, \mathfrak{a}'_2, \mathfrak{a}'_3$ doivent être égales. L'égalité d'importance du système de vecteurs munis d'accents et de l'autre se traduit aussi dans nos équations fondamentales; car, si l'on combine les trois équations (3) avec $\alpha_1^1, \alpha_1^2, \alpha_1^3$, on obtient

$$(\mathfrak{a}'_1, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h'_1 \lambda, \qquad h_1 = \alpha_1^1 h_1 + \alpha_1^2 h_2 + \alpha_1^3 h_3,$$

et d'une façon analogue

$$(\mathfrak{a}'_2, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h'_2 \lambda, \qquad h'_2 = \alpha_2^1 h_1 + \alpha_2^2 h_2 + \alpha_2^3 h_3,$$
$$(\mathfrak{a}'_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h'_3 \lambda, \qquad h'_3 = \alpha_3^1 h_1 + \alpha_3^2 h_2 + \alpha_3^3 h_3 \text{ [1]}.$$

Tout comme il correspondait aux trois vecteurs $\mathfrak{a}$ un système de groupement des points d'interférences suivant des sections coniques, il existe une pareille combinaison pour les vecteurs $\mathfrak{a}'$. A chacune des façons, en nombre infini, de partager le réseau dans l'espace, correspond un pareil groupement. Dans la photographie à symétrie quaternaire des cristaux réguliers, M. Wulff a dessiné de pareilles sections coniques (*fig.* 1); les nombres y ajoutés font connaître les indices de la direction cristallographique, qui est l'axe du cône circulaire correspondant.

3. *Construction d'Ewald donnant les rayons diffractés.* — Les directions dans lesquelles des maxima d'interférence (rayons diffractés) sortent du cristal peuvent aisément être trouvées par une construction basée sur les équations (3). Nous partageons la droite, sur laquelle se trouve le vecteur $\mathfrak{a}_1$, en parties de longueur $\frac{1}{a_1}$ et menons par chaque point de division un plan perpendiculaire. Nous procédons de la même façon avec $\mathfrak{a}_2$ et $\mathfrak{a}_3$. Ces trois systèmes

[1] Comme le déterminant A = 1, les solutions par rapport à h

$$h_1 = A_1^1 h'_1 + A_2^1 h'_2 + A_3^1 h'_3, \ldots$$

ont également des coefficients entiers. Si n est le plus grand commun diviseur des h, n est aussi commun diviseur des h ; et même le plus grand, car autrement (d'après les équations de réciprocité) les h auraient aussi un diviseur plus grand. Dans le passage des vecteurs $\mathfrak{a}$ aux vecteurs $\mathfrak{a}$ le nombre n garde donc sa signification; cela est important pour le n° 4.

de plans parallèles et équidistants constituent le « réseau tridimensional réciproque » (1). A partir d'un point O de ce réseau, nous

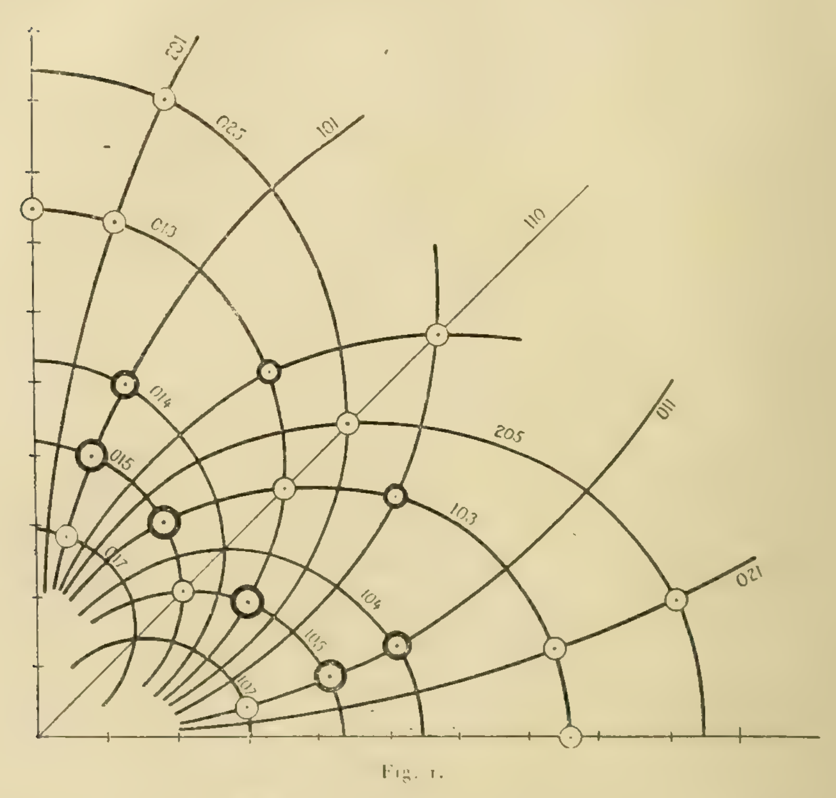


Fig. 1.

menons le vecteur $\overrightarrow{OS^0} = \frac{\mathfrak{S}_0}{\lambda}$ et décrivons autour de son extrémité S^0 la sphère de rayon S^0O. Vers chaque point réticulaire S

(1) Le parallélépipède élémentaire de ce réseau est déterminé par les vecteurs suivants, réciproques de $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ d'après Gibbs :

$$\mathfrak{b}_1 = \frac{[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3]}{(\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3)}, \qquad \mathfrak{b}_2 = \frac{[\mathfrak{a}_3\mathfrak{a}_1]}{(\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3\mathfrak{a}_1)}, \qquad \mathfrak{b}_3 = \frac{[\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2]}{(\mathfrak{a}_3\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2)}.$$

Comme, d'après (1), $\mathfrak{b} = (h_1\mathfrak{b}_1 + h_2\mathfrak{b}_2 + h_3\mathfrak{b}_3)$, $\mathfrak{b}$ n'appartient aux directions d'arêtes cristallographiquement possibles que dans le cas où les trois vecteurs $\mathfrak{a}$ sont égaux et perpendiculaires entre eux, c'est-à-dire dans le cas d'un réseau cubique.

qu'atteint la sphère, nous traçons un vecteur $\overrightarrow{S''S} = \frac{\mathfrak{s}}{\lambda}$; ce vecteur fait connaître la direction d'un maximum d'interférence possible. Démonstration : le vecteur

$$\overrightarrow{OS} = \frac{\mathfrak{h}}{\lambda} = \overrightarrow{OS'} - \overrightarrow{S'S} = \frac{\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0}{\lambda}$$

a, d'après la construction, la projection $\frac{\mathfrak{h}a_1}{\lambda} = \frac{h_1}{a_1}$ sur $\mathfrak{a}_1$: une relation analogue s'applique aux projections sur $\mathfrak{a}_2$ et $\mathfrak{a}_3$, de sorte que les équations fondamentales (3) sont satisfaites.

4. *La réflexion apparente sur les plans cristallographiques.* — Une autre interprétation très simple des équations fondamentales est indiquée par la formule (5). Tout d'abord, d'après cette équation, les trois vecteurs $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{h}$, $\mathfrak{s}_0$ sont dans un même plan; puis, comme $\mathfrak{s}$ et $\mathfrak{s}_0$ ont la même longueur 1, l'angle formé par $\mathfrak{s}$ et $\mathfrak{h}$ est le supplément de l'angle formé par $\mathfrak{s}_0$ et $\mathfrak{h}$ (*fig.* 2). Or, cela veut dire que le

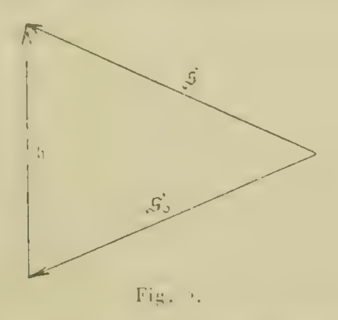


Fig. 2.

rayon diffracté $\mathfrak{s}$ est situé de la même façon que s'il était produit par réflexion du rayon incident $\mathfrak{s}_0$ sur le plan perpendiculaire à $\mathfrak{h}$. Ce qui est important, c'est que ce plan est une face cristallographiquement possible, dont les indices, rapportés à $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ comme axes, sont déterminés par le rapport des numéros d'ordre h_1, h_2, h_3. Démonstration : d'après (4), la composante de $\mathfrak{a}_1$ suivant la direction de $\mathfrak{h}$ est

$$a_{1h} = \frac{h_1 \lambda}{\mathfrak{h}}.$$

Or, si l'on se figure que $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ et $\mathfrak{h}$ soient tracés à partir d'une

même origine O et que l'on projette les trois premiers vecteurs normalement sur $\mathfrak{h}$, on trouve sur la droite $\mathfrak{h}$ les segments

$$OA_1 = \frac{h_1\lambda}{|\mathfrak{h}|}, \qquad OA_2 = \frac{h_2\lambda}{|\mathfrak{h}|}, \qquad OA_3 = \frac{h_3\lambda}{|\mathfrak{h}|}.$$

Déplaçons maintenant les trois droites projetantes parallèlement à elles-mêmes, jusqu'à ce qu'elles passent toutes par le point H de la droite $\mathfrak{h}$. Elles sont alors situées toutes trois dans un même plan perpendiculaire à $\mathfrak{h}$ et coupent les droites $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ aux distances

$$\frac{OH}{OA_1}a_1 = \frac{OH|\mathfrak{h}|}{\lambda}\,\frac{a_1}{h_1}, \qquad \frac{OH}{OA_2}a_2 = \frac{OH|\mathfrak{h}|}{\lambda}\,\frac{a_2}{h_2}, \qquad \frac{OH}{OA_3}a_3 = \frac{OH|\mathfrak{h}|}{\lambda}\,\frac{a_3}{h_3}$$

de O. Et comme les segments coupés sur les axes par le plan en question sont entre eux dans le même rapport que $\frac{a_1}{h_1} : \frac{a_2}{h_2} : \frac{a_3}{h_3}$, les indices de ce plan sont les plus petits nombres entiers r_1, r_2, r_3 qui sont entre eux comme $h_1 : h_2 : h_3$.

Le rayon diffracté déterminé par les numéros d'ordre h_1, h_2, h_3 est dirigé comme s'il était réfléchi sur la face dont les indices r_1, r_2, r_3 sont entre eux comme $h_1 : h_2 : h_3$.

Mais, outre cette détermination de direction, les équations fondamentales contiennent encore un renseignement relatif à la longueur d'onde λ. D'après la figure 2 on a, puisque $|\mathfrak{s}| = |\mathfrak{s}_0| = 1$, $|\mathfrak{h}| = 2\cos\varphi$, en entendant par φ l'« angle d'incidence » (entre $\mathfrak{s}_0$ et $\mathfrak{h}$). Ensuite, on a d'après (4)

$$\lambda = |\mathfrak{h}|\frac{\mathfrak{a}_{1h}}{h_1} = |\mathfrak{h}|\frac{\mathfrak{a}_{2h}}{h_2} = |\mathfrak{h}|\frac{\mathfrak{a}_{3h}}{h_3} = \frac{|\mathfrak{h}|}{n}\,\frac{\mathfrak{a}_{1h}}{r_1} = \frac{|\mathfrak{h}|}{n}\,\frac{\mathfrak{a}_{2h}}{r_2} = \frac{|\mathfrak{h}|}{n}\,\frac{\mathfrak{a}_{3h}}{r_3},$$

où n est le plus grand facteur commun des trois nombres h ($h_1 = nr_1$, etc.). Or

$$\frac{\mathfrak{a}_{1h}}{r_1} = \frac{\mathfrak{a}_{2h}}{r_2} = \frac{\mathfrak{a}_{3h}}{r_3}$$

est la plus courte distance d de deux plans couverts d'atomes à indices r_1, r_2, r_3. Une simple considération géométrique apprend, en effet, que le vecteur $\mathfrak{a}_1$, donc aussi le segment $\mathfrak{a}_{1h}$ sur la droite $\mathfrak{h}$.

coupe un nombre α_1 de pareils plans. Il vient donc

$$(6) \qquad n\lambda = 2d\cos\varphi.$$

Cette équation exprime exactement la condition pour que, dans la réflexion de la lumière sur une plaque parallèle d'épaisseur d, il se produise un maximum d'interférence. Il faut pour cela que les ondes « refléchies » par deux plans successifs (α_1, α_2, α_3) couverts d'atomes interfèrent avec une différence de marche d'un nombre entier de longueurs d'onde. Elle montre en même temps, ce que nous savons d'ailleurs déjà par l'optique, qu'à l'endroit d'un maximum pour la longueur d'onde λ, les longueurs d'onde $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{\lambda}{3}$, ... donnent aussi des maxima. Le numéro d'ordre n du maximum considéré est le plus grand commun diviseur des nombres h_1, h_2, h_3. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, les conditions (3) pour la production d'un maximum d'interférence ne doivent pas être exactement remplies, mais il suffit qu'elles le soient avec une certaine approximation. Or, en ce moment, nous pouvons dire quelque chose de plus précis au sujet du degré de cette approximation. Les deux assertions contenues dans la loi de réflexion doivent être rigoureusement vérifiées d'après la théorie. Mais le degré d'exactitude auquel la troisième condition (6) doit être remplie pour une longueur d'onde donnée dépend de la netteté des maxima d'interférence, donc en premier lieu du nombre des plans successifs qui coopèrent, et de la régularité du réseau dans l'espace, en second lieu du numéro d'ordre n. Bien qu'il ne soit pas encore possible, pour le moment, de fournir des chiffres, il semble cependant, d'après les expériences dont nous allons parler tantôt, que la précision doit être assez élevée.

Que la situation des points d'interférence obéit à la loi de réflexion, c'est ce que MM. Bragg ont constaté les premiers pour des cristaux réguliers sur des photographies à symétrie quaternaire. C'est à eux que nous devons l'équation (6), ainsi que les plus belles des expériences faites jusqu'ici, qui confirment ces deux lois dans toute leur généralité. Nous y ajouterons immédiatement que ces expériences ont été répétées avec une précision plus grande encore par Moseley et Darwin [1].

---

(1) W.-L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, t. XVII, 1913, p. 43.

5. *La réflexion sélective sur des cristaux.* — La théorie traitée jusqu'ici suppose que le rayonnement incident est monochromatique. Au lieu de cela, le tube de Röntgen fournit un rayonnement dont le spectre est étendu et continu, mais auquel sont cependant mélangés le plus souvent, comme on le sait déjà depuis longtemps, des rayons monochromatiques, des rayons de fluorescence caractéristiques de la matière constituant l'anticathode. Ce n'est que de ces radiations spectrales homogènes qu'il sera question ici, de sorte que nous pouvons considérer dans l'équation (6) la longueur d'onde λ comme donnée. Cette équation exprime alors qu'une réflexion avec une intensité notable ne se produit que pour des angles d'incidence bien déterminés, dont les cosinus sont entre eux comme les nombres entiers, 1, 2, 3, etc. Or cela, les expériences des auteurs cités l'ont montré pour une grande quantité de cristaux, sel gemme, blende, gypse, ferrocyanure de potassium et d'autres. Dans la figure 3 [1] les deux courbes représentent l'in-

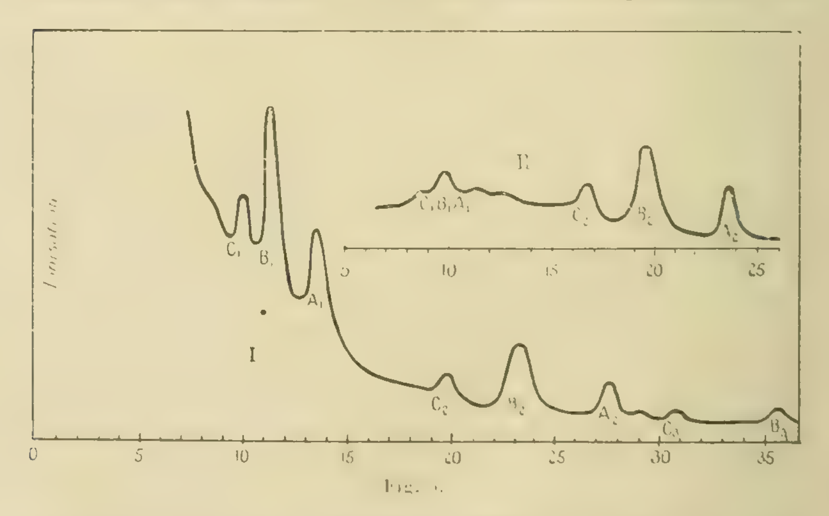


Fig. 3.

tensité du rayonnement de Röntgen réfléchi en fonction de l'angle d'incidence φ (dans la figure on a pris comme abscisse $\frac{\pi}{2} - \varphi$. Les

W.-H. et W.-L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.*, A, t. LXXXVIII, 1913, p. 428.
— H. G. J. Moseley et C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, 6e série, t. XXVI, 1913, p. 210.

[1] Donnée par MM. Bragg.

deux courbes se rapportent au sel gemme, mais pour la courbe I la face réfléchissante était une face de cube (100), pour la courbe II une face d'octaèdre (111). Dans les deux cas, des groupes de trois maxima bien nets se superposent à la courbe qui, d'une façon générale, s'éteint vers la droite; ces groupes correspondent aux angles d'incidence φ par lesquels l'équation (6) est satisfaite pour la longueur d'onde d'un rayonnement de fluorescence caractéristique. Comme les $\cos\varphi$ pour les trois maxima indiqués par les mêmes lettres A, B ou C sont entre eux comme $1 : 2 : 3$, on les rapporte à un même rayonnement et l'on admet que leurs numéros d'ordre sont 1, 2 et 3. Une autre vérification nette de la théorie consiste dans la comparaison des deux courbes. Le rapport des $\cos\varphi$ de ces courbes est, pour A_1, $1 : \sqrt{3}$ et ce rapport est le même pour B_1 et C_1. Or, comme la distance de deux faces de cube est égale à l'arête a du cube dans le réseau régulier et que la distance de deux faces d'octaèdre est $a : \sqrt{3}$, on voit que dans les deux cas l'équation (6) donne pour $d\cos\varphi$, donc aussi pour λ, la même valeur. Disons au sujet de la précision des mesures que Moseley et Darwin purent déjà déterminer les angles φ à une minute près et que, d'après leurs indications, on pourra atteindre dans la suite une précision encore plus grande.

Dans la courbe I de Bragg, on observe des maxima jusqu'au troisième ordre. Moseley et Darwin rapportent qu'ils sont même parvenus à observer, bien que difficilement, des maxima d'ordre plus élevé encore, jusqu'au sixième.

La parfaite analogie avec l'optique, qui caractérise notre théorie, se vérifie aussi dans certaines mesures d'absorption. Pour l'intensité du rayon réfléchi, il est indifférent que nous interposions un corps absorbant (aluminium) sur le chemin du rayon incident ou du rayon réfléchi.

Nous passerons sous silence les applications importantes de ces expériences à l'étude spectroscopique du rayonnement caractéristique des corps, dont M. Bragg m'a fait communication par lettre; j'espère que M. Bragg lui-même fera un rapport sur ce sujet.

6. *La réflexion générale.* — Ainsi que le montre la figure 3 et aussi la figure 4 (qui se rapporte au ferrocyanure de potassium) [1], une

---

[1] Emprunté au travail de Moseley et Darwin. Les maxima qui corres-

réflexion a lieu pour tous les angles d'incidence entre certaines limites. Cette réflexion « générale » doit être attribuée au spectre

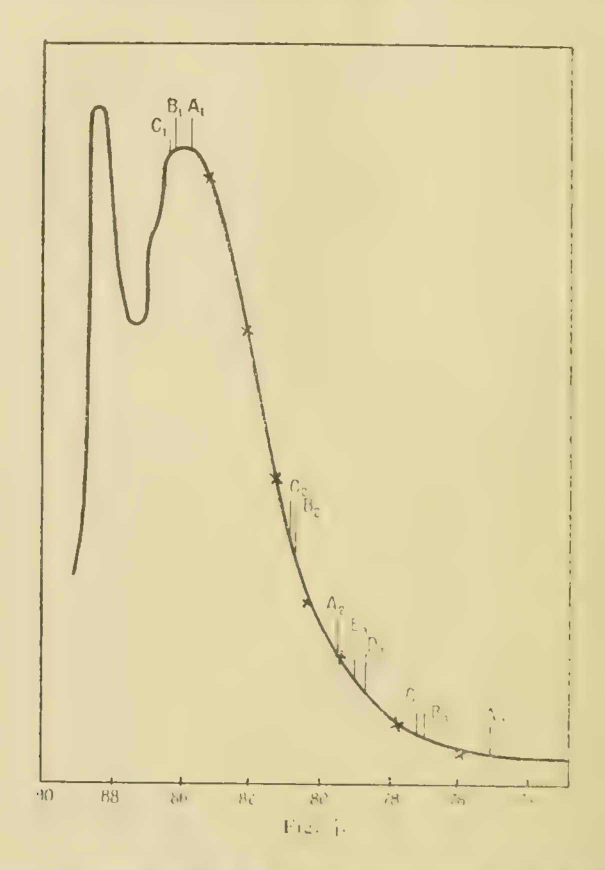


Fig. 4.

continu du rayonnement de Röntgen incident et, nous basant sur l'équation (6), mise en rapport avec les expériences de Moseley et Darwin, nous pouvons conclure à son sujet ce qui suit. De l'ensemble des longueurs d'onde présentes, celles-là sont élues pour un φ donné, qui satisfont à l'équation (6). Si nous commençons par l'incidence rasante $\left(\varphi = \frac{\pi}{2}\right)$, il n'y a aucune longueur d'onde finie qui satisfait à cette condition et il n'y a donc pas de réflexion. A mesure que

pondent au rayonnement caractéristique sont laissés de côté, mais leur situation est indiquée par les points A_1, etc.

l'angle d'incidence diminue, et que par conséquent son cosinus augmente, nous arrivons peu à peu dans un domaine où les plus petites longueurs d'onde présentes satisfont à l'équation avec $n = 1$ et donnent donc des interférences du premier ordre. L'intensité correspondante du rayonnement incident commencera par être faible, mais augmentera peu à peu; conformément à cela, l'intensité du rayonnement réfléchi ira aussi en augmentant, jusqu'à ce qu'un maximum soit atteint, qui correspondra au moins approximativement au maximum d'intensité dans le spectre du rayonnement incident. Au delà de ce point la courbe s'abaisse. Mais bientôt se présente la complication que, lorsque $\cos\varphi$ continue à augmenter, il se présente aussi des interférences du second ordre, de sorte que maintenant nous avons dans le rayonnement réfléchi deux longueurs d'onde pour un même φ. Plus tard, il s'y ajoute même une troisième, une quatrième, etc. Si l'on pouvait isoler des interférences d'un ordre déterminé n, elles donneraient une courbe de réflexion semblable à celle qui vient d'être décrite, mais s'étendant sur un domaine n fois plus grand, en mesurant sur l'échelle des $\cos\varphi$. En réalité, toutes les courbes de ce genre se superposent et il se forme en général une courbe de réflexion à plusieurs maxima. Dans la figure 4, vous voyez par exemple un second maximum correspondant aux interférences du troisième ordre. Les interférences du second ordre ont une intensité relativement faible et ne donnent en conséquence que l'inflexion de la courbe dans le voisinage de $\varphi = 87°$.

Si cette interprétation est exacte, il faut que le rayonnement réfléchi dans le voisinage de l'incidence rasante soit plus pénétrant que celui qui répond à un angle d'incidence plus petit et plus pénétrant aussi que le rayonnement incident. Il faut ensuite que les maxima des courbes se déplacent dans le sens des grandes longueurs d'onde, donc des petites valeurs de φ, lorsque le tube devient plus mou. Tout cela a été confirmé par l'expérience.

L'allure de la courbe de réflexion depuis l'incidence rasante jusqu'au premier minimum doit faire connaître à peu près la distribution de l'intensité dans le spectre. Elle ne le ferait rigoureusement que si le pouvoir réflecteur était constant entre ces limites.

7. *La question de la fonction* Ψ. — Ces belles expériences, notam-

ment celles sur la réflexion sélective, confirment bien de la façon la plus certaine la théorie de la structure réticulaire des cristaux et en même temps la théorie ondulatoire des rayons Röntgen.

Mais la formule de l'intensité d'un rayon diffracté contient encore le facteur Ψ, qui dépend de λ, α_0, β_0, γ_0, α, β, γ et ne saurait être déterminé par la théorie des interférences; ce facteur exprime, en effet, comment un seul élément du réseau répond à l'onde incidente. Pour le déterminer théoriquement, on devrait connaître la structure des atomes. Comme celle-ci est encore entourée d'obscurité, la réponse à la question de savoir quelle est la fonction Ψ me paraît excessivement importante, il est vrai, — car ce facteur détermine entre autres la distribution de l'intensité dans les images d'interférence — mais aussi excessivement difficile. Dans cette partie de la théorie, et dans cette partie seulement, il y a encore, je pense, place provisoirement pour diverses manières de voir.

Déjà dans le réseau optique, nous avons quelque chose de tout à fait semblable. Les endroits des spectres de réseau peuvent être déduits simplement et en toute certitude des constantes des réseaux. Néanmoins des réseaux ayant les mêmes constantes peuvent différer considérablement dans leur façon de se comporter et dans les résultats qu'ils donnent, lorsqu'ils se distinguent les uns des autres par la forme des traits et ont donc des fonctions Ψ différentes.

8. *Première hypothèse au sujet de la fonction* Ψ. — J'ai moi-même essayé au début d'attribuer à la fonction Ψ — en vue notamment du rayonnement Röntgen caractéristique des éléments — des propriétés fortement sélectives, en ce sens, que l'atome ne résonne qu'avec une ou quelques-unes des longueurs d'onde dans le spectre du rayonnement incident. Je ne vous citerai pas toutes les raisons qui sont contraires à cette supposition, et ne mentionnerai que celle qui est décisive. Si la supposition était notamment exacte, on ne pourrait trouver aux différents points d'interférence que ces seules longueurs d'onde élues par l'atome et pas d'autres. Or, pour une longueur d'onde donnée, une réflexion sur un plan cristallographique déterminé ne peut avoir lieu, d'après la formule (6), que pour des angles d'incidence bien déterminés. Si l'on tournait donc un peu le cristal, les points d'interférence existant à un moment donné, devraient disparaître et de nouveaux devraient

apparaître à leur place à des endroits tout différents. Or, cette expérience est facile à faire, depuis que Terada [1] a réussi à rendre le phénomène d'interférence immédiatement visible à l'œil sur un écran fluorescent. Terada rapporte, et il est aisé de se convaincre de l'exactitude de son assertion, que lorsqu'on tourne le cristal, les points ne font que se déplacer conformément à la loi de réflexion; il n'est pas question d'une disparition et d'une réapparition à d'autres endroits. La formation d'un de ces points d'interférence répond donc pleinement à la réflexion « générale » et non à une réflexion sélective, de sorte qu'il est prouvé que la supposition en question est erronée.

9. *Deuxième hypothèse concernant la fonction* Ψ. — L'hypothèse diamétralement opposée à la première est la suivante : Un atome, ou plutôt un élément du réseau, résonne avec la même intensité pour toutes les longueurs d'onde des rayons de Röntgen. Elle est exprimée dans un travail de M. Ewald. Les conséquences déduites de cette supposition me paraissent suffisamment importantes pour être présentées. Nous admettrons d'ailleurs que, dans le spectre du rayonnement incident, toutes les longueurs d'onde sont représentées avec la même intensité dans un domaine d'une certaine étendue $\left[\text{où } \frac{1}{\lambda} \text{ varie de } \Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right)\right]$. La plupart de ces longueurs d'onde seront supposées notablement plus petites que les distances des surfaces « réfléchissantes ».

Dans ces conditions, l'intensité d'un point d'interférence est évidemment égale, à un facteur constant près, au nombre des longueurs d'onde présentes qui, d'après la formule (6), peuvent être « réfléchies » sur le plan considéré. Or, ce nombre est égal à celui des nombres entiers n qui sont compris dans le domaine d'étendue

$$2d\cos\varphi\,\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right),$$

c'est-à-dire qu'il est en fait proportionnel à la distance de deux plans d'atomes de l'espèce considérée. On sait d'autre part que la densité superficielle avec laquelle ces plans sont recouverts

[1] TERADA, *Tokyo Math. phys. Soc.*, 1913.

d'atomes est proportionnelle à d [1]. D'après cela, chaque plan cristallographique réfléchit dans la mesure de la densité avec laquelle il est couvert. Nous sommes ainsi conduits à une idée qui se trouvait déjà à la base des premiers travaux de MM. Bragg.

Il y a beaucoup à dire en faveur de cette idée. Elle semble par exemple pouvoir expliquer ce fait excessivement remarquable que tous les cristaux cubiques, lorsqu'ils sont traversés par les rayons dans des directions correspondantes, donnent en réalité des figures d'interférence semblables. Pour les divers cristaux, les points d'interférence ne se distinguent pas par leur situation, mais simplement par leur intensité relative. Ce sont donc toujours les mêmes plans qui « réfléchissent », et cela est plausible si c'est la densité de distribution des atomes qui donne la mesure de cette réflexion.

Et cependant je tiens l'idée pour inexacte. J'en tire la preuve de la considération des photographies à symétrie ternaire faites avec des cristaux cubiques.

Nous y voyons en général des groupes de six points d'interférence équivalents, apparemment réfléchis sur six plans dont les indices se déduisent de ceux $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ de l'un d'entre eux par permutation de ces nombres. (Deux de ces nombres sont-ils égaux, le groupe de six se réduit à trois, mais nous ne traiterons pas ce cas-là séparément.) On constate aisément que tous les plans d'un groupe forment le même angle avec l'axe ternaire (111), de sorte que les points réfléchis sur ces plans doivent se trouver sur un cercle ayant comme centre la trace du rayon incident. Ainsi, par exemple, le groupe qui, pour la blende, donne les six points les plus intenses a les indices

$$\alpha_1 = 1, \qquad \alpha_2 = -3, \qquad \alpha_3 = -5,$$

et l'un des triplets a les indices

$$\alpha_1 = -1, \qquad \alpha_2 = -1, \qquad \alpha_3 = 3.$$

---

[1] Si l'on décompose notamment le réseau dans l'espace de telle façon que le parallélépipède soit limité par deux parallélogrammes situés dans de pareils plans, et si F est l'aire de ces parallélogrammes, dF est le volume du parallélépipède, ce qui est donc une constante pour toutes les faces cristallographiques. Mais, sur ces faces, la densité superficielle des atomes est $\frac{1}{F}$.

Or, à chaque groupe en correspond un autre dont les indices sont donnés, *dans le cas où $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ n'est pas divisible par 3*, par

$$(7)\quad \begin{cases} \alpha'_1 = -\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3, \\ \alpha'_2 = 2\alpha_1 - \alpha_2 + 2\alpha_3, \\ \alpha'_3 = 2\alpha_1 + 2\alpha_2 - \alpha_3, \end{cases}$$

et, *dans le cas où $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ est divisible par 3*, par

$$(8)\quad \begin{cases} \alpha'_1 = \frac{1}{3}[-\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3] \text{ [1]}, \\ \alpha'_2 = \frac{1}{3}[2\alpha_1 - \alpha_2 + 2\alpha_3], \\ \alpha'_3 = \frac{1}{3}[2\alpha_1 + 2\alpha_2 - \alpha_3]. \end{cases}$$

Dans les deux exemples cités on aurait donc

$\alpha_1 = 1,\ \alpha_2 = -11,\ \alpha_3 = 7$ et $\alpha'_1 = 5,\ \alpha'_2 = 5,\ \alpha'_3 = -7$.

Les plans du sextet pourvu d'accents forment avec l'axe (111) le même angle que ceux du sextet non pourvu d'accents, car les cosinus des angles formés par leurs perpendiculaires et l'axe en question sont

$$\frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{\sqrt{3(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2)}} \quad \text{et} \quad \frac{\alpha'_1 + \alpha'_2 + \alpha'_3}{\sqrt{3(\alpha'^2_1 + \alpha'^2_2 + \alpha'^2_3)}} \quad \text{ou} \quad \frac{\alpha'_1 + \alpha'_2 + \alpha'_3}{\sqrt{3(\alpha'^2_1 + \alpha'^2_2 + \alpha'^2_3)}}$$

et ces expressions concordent avec (7) et (8). Les six points donnés par « réflexion » sur ces plans doivent donc se trouver sur le même cercle que les six premiers. Voyons maintenant quelle est l'intensité à laquelle on peut s'attendre.

Pour la distance d de deux plans $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ nous avons trouvé plus haut $d = \frac{a_1 \mathfrak{h}}{\alpha_1}$, où $\mathfrak{h}$ est leur normale. Or, dans le réseau cubique, les cosinus de direction de ces plans sont, d'après (4),

$$\frac{\alpha_1}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2}}, \quad \ldots,$$

de sorte que

$$a_1 \mathfrak{h} = a \frac{\alpha_1}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2}}.$$

---

[1] On pourrait considérer le cas où les indices n_1, n_2, n_3 déterminés par (8) ont encore un facteur commun ; on aurait alors à diviser par ce facteur ; mais ce cas est sans importance pour les points d'interférence qui se présentent en réalité.

et

$$d = \frac{a}{\sqrt{\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2}}.$$

On voit par là que tous les plans du même sextet se trouvent à la même distance les uns des autres et l'on peut donc s'attendre à trouver la même intensité pour tous les points d'interférence. Cela est d'accord avec l'expérience. Cette distance a encore la même valeur pour les plans du sextet à accents que pour ceux du sextet sans accents, lorsque $\eta_1 + \eta_2 + \eta_3$ est divisible par 3, car d'après (8) on a

$$\sqrt{\eta_1'^2 + \eta_2'^2 + \eta_3'^2} = \sqrt{\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2}.$$

Cela encore est confirmé par l'expérience, car le seul point d'interférence de notre photogramme pour lequel $\eta_1 + \eta_2 + \eta_3$ est divisible par 3 se présente douze fois avec la même intensité. Mais, lorsque $\eta_1 + \eta_2 + \eta_3$ *n'est pas* divisible par 3, la distance dans le sextet pourvu d'accents n'est qu'un tiers de la distance dans celui qui n'en a pas, puisque d'après (7)

$$\sqrt{\eta_1'^2 + \eta_2'^2 + \eta_3'^2} = 3\sqrt{\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2}.$$

Aux six premiers points d'interférence devraient donc s'en ajouter encore six autres, également distants du centre, dont l'intensité serait le tiers de celle des premiers points. Comme on ne voit réellement pas trace de ces autres points, je ne pense pas que la supposition, que chaque plan réfléchit proportionnellement à la densité avec laquelle il est garni d'atomes, soit la bonne [1].

Des suppositions relatives à la fonction Ψ, autres que celles que nous venons de faire et d'écarter, ne se rencontrent pas, à ma connaissance, dans la bibliographie : la question reste donc entièrement ouverte.

---

[1] Pour être complet, il y a une exception que l'on ne peut pas perdre de vue. Dans le cas du diamant, il y a un point d'interférence qui se présente six fois, alors que $\eta_1 = \eta_2$ et que $\eta_1 + \eta_2 + \eta_3$ n'est pas divisible par 3, raison pour laquelle il ne se présente que trois fois dans d'autres cristaux. Cela n'est cependant pas une confirmation de l'hypothèse faite dans le texte, puisque, d'après cette hypothèse, trois de ces six points devraient avoir un tiers de l'intensité des autres, alors qu'en réalité tous les six ont la même intensité. (*Voir* aussi 2e Partie, n° 3.)

Je pense que les considérations précédentes peuvent être résumées ainsi, qu'au sujet de la théorie interférentielle proprement dite il n'existe plus le moindre doute, mais que la façon dont un élément isolé du réseau dans l'espace est affecté par les rayons de Röntgen est encore fort incertaine.

10. *Relations de rationalité entre les points d'interférence.* — Qu'il me soit permis, pour terminer ces considérations sur la fonction Ψ, de mentionner une observation qui, comme elle n'est pas expliquée par la théorie interférentielle elle-même, doit certainement contenir une indication relative aux propriétés de la fonction Ψ. Des nombres ordinaux z_1, z_2, z_3 d'un point d'interférence, on peut déduire sans ambiguïté la situation de ce point sur la plaque photographique, de sorte qu'inversement on peut aussi déduire ces nombres z_1, z_2, z_3 de cette situation. D'autre part, on peut calculer sans ambiguïté, à partir de ces nombres, la plus grande des longueurs d'onde qui peuvent se présenter au point d'interférence. De pareils calculs des nombres z_1, z_2, z_3 ont été effectués par moi-même et aussi, avec le plus parfait accord, par MM. W.-L. Bragg et Terada, sur les photographies à symétrie quaternaire ou ternaire de cristaux réguliers. J'ai fait en outre le calcul d'une épreuve quaternaire, obtenue avec de la cassitérite, et d'une photographie faite avec du quartz. Dans tous ces cas, les endroits des points d'interférence se laissaient représenter aisément et exactement par trois nombres entiers pas trop élevés z_1, z_2, z_3.

Or, lorsqu'on calcule de la façon indiquée les plus grandes longueurs d'onde, on trouve qu'il existe entre elles une relation rationnelle remarquable. Pour les cristaux cubiques qui, comme il vient d'être dit, fournissent des images d'interférence semblables, tous les rapports $\frac{\lambda}{a}$ (a étant la constante du réseau) qui se présentent dans l'épreuve à symétrie quaternaire sont des multiples entiers de $4,75.10^{-3}$; dans l'épreuve à symétrie ternaire il y a une série de points pour laquelle le même nombre est un diviseur commun de $\frac{\lambda}{a}$, alors que pour l'autre série c'est le nombre $4,92.10^{-3}$ qui joue ce rôle. Pour la cassitérite, on trouve que, pour la plupart des points, $7,75.10^{-3}$ est un facteur commun de $\frac{\lambda}{a}$ (a est ici la longueur de l'axe

secondaire), alors que pour le quartz une pareille relation n'existe pas, du moins pas aussi parfaitement. Bien que ces relations ne soient pas mathématiquement exactes, les écarts n'atteignent cependant que quelques pour 100. Je ne saurais toutefois dire ce qu'on peut déduire de là au sujet de la fonction Ψ.

DEUXIÈME PARTIE.

1. *Influence de l'hémiédrie sur l'image d'interférence.* — Dans la première Partie, nous n'avons considéré que les réseaux dans l'espace, tels qu'ils se présentent dans les cristaux holoédriques et même n'avons-nous pas considéré ces réseaux complètement. C'est ainsi que le réseau d'un cristal holoèdre ne contient pas nécessairement des atomes aux sommets des cubes élémentaires seulement, mais les centres des cubes ou les centres des faces du cube peuvent également être occupés par des atomes de même espèce ou d'espèces différentes. Dans les cristaux hémiédriques, la structure devient encore beaucoup plus compliquée : d'après Schonflies, il y a en tout 230 systèmes réguliers de points, d'après lesquels les atomes peuvent être groupés dans les cristaux. Malgré cette complication, il est aisé de modifier dans ce sens la théorie interférentielle du phénomène en question. Nous ne nous occuperons pas du calcul, si simple qu'il soit, et nous ne communiquerons que le résultat.

Si nous partageons d'une façon quelconque le réseau en parallélépipèdes élémentaires, pour le réseau simple, comme nous l'avons considéré plus haut, il correspond à chaque parallélépipède *un seul* atome situé, par exemple, au sommet antéro-inférieur de gauche. A chaque parallélépipède, on pourra encore ajouter d'autres atomes situés, les uns à l'intérieur, les autres sur ses arêtes ou ses faces. Tous ces atomes, nous les réunissons avec le premier en un seul élément réticulaire. Le réseau constitué par ces éléments est un réseau simple, de sorte que la théorie précédente est applicable. Ce qui a changé avec l'élément du réseau, c'est la fonction Ψ correspondante, et celle-ci contient un facteur représentant l'effet des interférences entre tous les atomes d'un élément de réseau. D'après cela, même pour les structures les plus

compliquées, les maxima d'interférence ne peuvent se présenter que là où les équations fondamentales (2) ou (3) sont satisfaites. Mais, comme le facteur introduit par l'hémiedrie a une influence sur l'intensité des points d'interférence, et peut même la réduire à zéro, la structure hémiédrique *peut* se traduire dans l'image d'interférence, mais ne le *doit* pas nécessairement.

Ces circonstances, nous pouvons les illustrer au moyen de toute une série de photographies. Les premières épreuves de Friedrich et Knipping furent faites au moyen de blende, qui appartient à la classe hexakistétraédrique du système régulier. Pas plus que les épreuves obtenues avec le diamant, qui appartient à la même classe, et une épreuve obtenue avec la cuprite (classe icositétraédrique pentagonale) elles ne montrent une influence de l'hémiédrie, mais par la situation des points elles s'accordent parfaitement avec les épreuves correspondantes obtenues avec des représentants de la classe holoedrique du système régulier (spath fluor, sel gemme). Par contre, des épreuves obtenues par Friedrich avec la hauérite et la pyrite trahissent une pareille influence. Dans toutes deux, la direction d'irradiation était une arête de cube; on voit à l'image d'interférence qu'ici cet axe n'est qu'un axe binaire. Chose remarquable, mais pas du tout incompréhensible dans la théorie, les deux images d'interférence se distinguent aussi l'une de l'autre par la situation de certains points, bien que les deux cristaux appartiennent à la même classe, celle du dyakisdodécaèdre; en effet, le nombre des systèmes de points possibles est, comme nous l'avons vu, beaucoup plus grand que celui des classes cristallographiques, de sorte qu'à une même classe correspond toute une série de systèmes de points.

La structure hélicoïdale du quartz se manifeste dans l'image d'interférence d'une façon tout à fait frappante. Dans le cas d'un cristal hexagonal holoédrique, les rayons le traversant parallèlement à l'axe principal, on observe évidemment une symétrie sénaire, comme le montre par exemple la photographie du béryl (faite par M. Tank et moi). Si, dans cette photographie, nous traçons par le centre les trois droites parallèles aux axes secondaires, nous trouvons qu'à chaque point d'interférence correspond son symétrique par rapport à l'un de ces axes, de même que le point diamétralement opposé; tous ces points ont même intensité.

Il en est tout autrement dans le cas du quartz. Sa structure est déterminée par un « abwechselndes Dreipunktschraubensystem » — j'emprunte ceci à la *Physikalische Krystallographie* de Groth. Dans ce système, trois réseaux hexagonaux ordinaires s'entre-pénètrent de telle façon que les directions de leurs axes sont exactement les mêmes, mais que nous parcourons une hélice lorsque nous passons d'un élément du premier réseau à l'élément correspondant du second et de là à l'élément correspondant du troisième.

Dans la figure 5, les cercles clairs sont supposés situés dans le plan du dessin, les cercles hachurés à une distance $\frac{c}{3}$ au-dessus de



Fig. 5.

ce plan et les cercles noirs à une distance $\frac{2c}{3}$, tandis qu'à la hauteur c on doit se figurer de nouveau des cercles clairs; le chemin conduisant d'un cercle clair à un cercle hachuré et puis à un cercle noir a la forme d'une hélice. Le quartz droit et le quartz gauche se distinguent uniquement par le sens d'enroulement de cette hélice. L'élément de réseau dans le sens de notre théorie se compose dans ce cas d'un cercle clair, d'un cercle hachuré et d'un cercle noir.

Le résultat du calcul peut se traduire comme suit : si l'on ne porte l'attention que sur la situation des points, on retrouve la symétrie sénaire. Mais, si l'on examine un point d'interférence, ainsi que son symétrique et son opposé, au point de vue des intensités, on trouve qu'en général celles-ci sont différentes. Cela peut aller si loin que l'intensité d'un de ces points devient nulle. Par suite, l'image d'interférence dans son ensemble ne donne plus l'impression d'une structure hexagonale, mais d'une structure trigonale. On vérifie tout cela sur la photographie faite par M. Tank et moi.

Au passage du quartz droit au quartz gauche doit répondre un retournement de cette image (par exemple suivant l'un des axes). La différence entre les deux quartz se montre très nettement lorsqu'on fait passer les rayons parallèlement à un axe secondaire, ce que M. Tank et moi nous avons également fait.

Lorsqu'on regarde de pareilles photographies, on se demande tout naturellement : Pouvons-nous, au moyen des interférences de rayons de Röntgen, déterminer la structure d'un cristal d'une façon quantitativement complète et univoque? S'il en était ainsi, un des problèmes les plus importants de la cristallographie serait résolu.

Malheureusement, la réponse à cette question ne peut pas encore être, pour le moment, affirmative sans restriction. Car nous nous trouvons, vis-à-vis des cristaux, à peu près comme si nous avions à examiner un réseau optique sans microscope, au moyen de ses spectres seulement. Il est vrai que le système de ces spectres contient tous les éléments dont se compose l'image microscopique. Mais, pour la construction de cette image, la connaissance de l'intensité des spectres ne suffit pas. En effet, si dans le microscope nous modifions la phase d'un spectre, l'image se modifie aussi. Jusqu'ici, nous ne connaissons, pour les cristaux, que l'intensité des spectres du réseau dans l'espace. Or, pour « microscoper » la structure cristalline, nous devrions au moins connaître encore les différences de phase entre ces spectres. Il est vrai qu'en principe cela n'est pas impossible, mais il y a là un problème encore irrésolu dans l'art de l'expérimentation. Il n'est toutefois pas exclu, évidemment, que déjà dès maintenant nous puissions prouver la fausseté de certaines hypothèses concernant la structure, qui, autrefois, paraissaient admissibles.

Comme il n'y a certainement aucun cristal dont la structure soit établie avec certitude, les grandeurs des constantes des réseaux sont encore affectées d'une incertitude qui retentit sur les longueurs d'onde des rayons de Röntgen; les phénomènes d'interférence permettent en effet uniquement de comparer ces longueurs d'onde à ces constantes. Mais, bien que les valeurs numériques soient incertaines, comme ordre de grandeur on trouve toujours 10^{-8} cm, comme on pouvait s'y attendre depuis les expériences sur la diffraction des rayons de Röntgen à travers une fente.

2. *La forme des points d'interférence.* — Si l'on considère une figure d'interférence obtenue avec un diaphragme suffisamment étroit et un cristal pas trop épais, on observe, au lieu de *points* d'interférence, des *traits* qui, lorsque la plaque photographique est placée perpendiculairement au rayon incident, sont dirigées tangentiellement, c'est-à-dire perpendiculairement au rayon vecteur mené du centre de la figure à l'endroit de l'interférence. D'autres formes résultent éventuellement de ceci, que le faisceau de rayons de Röntgen incidents est très large, ou que le cristal est très gros; en particulier, cette dernière circonstance a pour effet, pour des raisons géométriques évidentes, d'allonger radialement les points d'interférence. Si l'on pouvait observer à travers une lunette visant à l'infini, de pareilles circonstances accessoires n'auraient plus d'influence sur la forme des points. Nous devons donc nous placer, avec la plaque photographique, à une distance du cristal qui est grande par rapport aux dimensions, pour observer le résultat.

L'expérience prouve que cet allongement des points disparaît au fur et à mesure que la source du rayonnement, l'anticathode du tube de Röntgen, s'éloigne du cristal. Cet allongement semble donc dépendre de la courbure des ondes incidentes et, vu la petitesse des longueurs d'onde des rayons de Röntgen, une influence de la courbure est effectivement à prévoir, *a priori*, comme M. Rubens l'a affirmé le premier. Que cette influence consiste précisément dans l'allongement observé, il est aisé de s'en rendre compte, si l'on admet (ce qui est toujours permis avec une approximation suffisante) que les rayons incidents ont une direction cristallographiquement possible. C'est dans cette direction que nous plaçons un des vecteurs fondamentaux, par exemple $\mathfrak{a}_1$, par lesquels nous avons représenté le réseau dans la première Partie.

L'expression (1*a*) pour l'intensité contient le produit de trois quotients de sinus. Le premier de ces quotients correspond à l'interférence d'éléments du réseau qui sont groupés le long d'une droite parallèle à $\mathfrak{a}_1$. Les deux autres donnent l'effet d'interférence d'un réseau croisé, situé dans le plan des vecteurs $\mathfrak{a}_2$ et $\mathfrak{a}_3$. Il se produit un maximum visible là où un spectre du réseau croisé se trouve suffisamment près d'un des cercles sur lesquels le premier quotient de sinus a ses maxima.

Mais l'expression (1*a*) n'est applicable que dans le cas où les

ondes incidentes sont planes. Dans le cas où les ondes sont sphériques, cette expression est remplacée par une autre où figurent de nouveau comme facteurs d'abord un terme provenant d'éléments réticulaires groupés parallèlement à $\mathfrak{a}_1$; en second lieu, un terme indiquant l'effet du réseau croisé. Mais les maxima du dernier terme ne sont plus limités à des étendues aussi petites qu'avant : les spectres du réseau croisé se sont notablement élargis. Leur netteté primitive était, en effet, déterminée par le fait qu'entre deux ondes interférantes existait chaque fois exactement la même différence de phase; or, cela n'est plus le cas maintenant. Par contre, les maxima d'interférence qui proviennent d'éléments réticulaires disposés parallèlement à $\mathfrak{a}_1$, c'est-à-dire parallèlement à la direction de propagation de l'onde, sont aussi nets qu'avant ; ici la courbure n'a pas d'influence. Mais une clarté visible apparaîtra là où les cercles qui contiennent les maxima *nets* du premier terme coupent les spectres de réseau croisé *élargis*. Il est clair que cela donne lieu à l'allongement observé des taches.

Une autre explication de la forme des taches, une explication géométrique-optique pourrait-on dire, a été donnée par M. W.-L. Bragg. Je ne crois pas qu'elle touche l'essence même du phénomène, parce que, d'après elle, l'allongement devrait être surtout accusé lorsque la distance de la plaque au cristal est un peu plus petite que la distance du diaphragme au cristal. Or, d'après le matériel d'observation dont nous disposons, un pareil optimum de situation ne paraît pas exister.

3. *Influence du mouvement thermique* (1). — C'est un phénomène tout à fait général que les rayons diffractés diminuent d'intensité à mesure que l'angle qu'ils font avec le rayon incident devient plus grand.

Cela s'observe, par exemple, dans les expériences de réflexion dont il a été question. La réflexion cesse lorsque l'angle d'incidence est plus petit que 50°, c'est-à-dire lorsque l'angle compris entre le rayon incident et le rayon réfléchi devient plus grand que 80°.

(1) P. Debye, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, t. XV, [illegible], p. [illegible]. Ce paragraphe a été ajouté et a pour cette raison moins de développement que ne le voudrait l'importance du sujet.

C'est ce que montrent aussi les figures d'interférence dans le genre de celles obtenues par Friedrich et Knipping; à l'exception d'un seul cas, tous les rayons diffractés se trouvent ici à l'intérieur d'un cône faisant un angle d'environ 50° avec l'axe, le rayon incident. La théorie, telle qu'elle a été développée jusqu'ici, ne sait rien d'une pareille délimitation de phénomène.

L'exception à laquelle nous faisions allusion est donnée par le diamant. Déjà Friedrich et Knipping ont constaté que, lorsqu'on lance des rayons à travers le diamant, on obtient aussi des points d'interférence sur une plaque qui se trouve entre le tube Röntgen et le cristal, qui se trouve donc devant le cristal dans le sens des rayons incidents. Je puis vous montrer trois photographies (faites par M. Tank et moi), dans lesquelles le passage des rayons se fait suivant un axe ternaire. Dans l'une des épreuves, la plaque était perpendiculaire au rayon incident et placée derrière le cristal (comme d'ordinaire), dans la seconde elle était placée à côté du cristal, parallèlement au rayon incident, et dans la troisième perpendiculairement à ce rayon, devant le cristal. Vous voyez qu'ici il n'y a pas de limite au domaine des maxima d'interférence, mais que des rayons correspondant aux maxima sortent aussi du cristal sous des angles obtus et même sous des angles de presque 180° par rapport au rayon incident. Toujours est-il que l'intensité des points est plus forte sur la première plaque que sur la troisième.

Cette diminution de l'intensité, par augmentation de la distance au rayon incident, et cette particularité du diamant ont trouvé dans ces derniers temps leur explication. Il s'agit de l'influence du mouvement thermique; qu'il me soit permis de vous communiquer l'idée fondamentale de la théorie de Debye.

Debye calcule l'intensité qui résulte de l'interférence des ondes émanant des atomes, dans le cas où ces atomes s'écartent d'une façon quelconque de leurs positions d'équilibre déterminées par le réseau. Comme on connaît, d'autre part, par des considérations de statistique, la probabilité d'un écart déterminé et par conséquent l'intensité correspondante, on peut aisément calculer son « espérance mathématique ». Celle-ci est l'intensité fournie par l'observation.

Le résultat diffère de l'expression (1*a*) essentiellement en ceci, que (si nous nous bornons à considérer le cas d'un réseau régulier,

dans lequel les vecteurs $\mathfrak{a}$ sont dirigés suivant les arêtes du cube) il intervient un facteur

$$K = e^{-\frac{4\pi^2 kT}{f\lambda^2}[(\alpha-\alpha_0)^2+(\beta-\beta_0)^2+(\gamma-\gamma_0)^2]},$$

qui, pour un point d'interférence h_1, h_2, h_3, devient d'après [1]

$$K = e^{-\frac{4\pi^2 kT}{fa^2}(h_1^2+h_2^2+h_3^2)} \qquad (1).$$

Dans cette expression, T représente la température absolue du cristal, k la constante de Boltzmann; f est une grandeur mesurant la force « élastique » qui lie les atomes à leur position d'équilibre. Pour la plus grande des longueurs d'onde pouvant exister au point d'interférence, on a

$$K = e^{-\frac{4\pi^2 kT}{fa^2}(\varkappa_1^2+\varkappa_2^2+\varkappa_3^2)}.$$

De là se déduisent les conséquences suivantes :

1° Si δ est l'angle formé par le rayon incident et le rayon dévié, on a

$$(\alpha-\alpha_0)^2+(\beta-\beta_0)^2+(\gamma-\gamma_0)^2 = 2(1-\cos\delta);$$

K *diminue donc à mesure que δ augmente*. Ce n'est que dans le cas du diamant, qui a, comme on sait, un f particulièrement grand et, en outre, un mouvement thermique anormalement faible à la température ordinaire, que cette diminution se fait à peine sentir.

2° Ce ne sont que les points dont les valeurs de $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$ sont faibles qui ont une intensité notable. Ce sont donc uniquement les surfaces cristallographiquement possibles, celles qui correspondent à de petits indices, qui peuvent réfléchir notablement.

3° La densité avec laquelle une surface est couverte de points est, comme nous l'avons déjà vu, d'autant plus grande que $\varkappa_1^2+\varkappa_2^2+\varkappa_3^2$ est plus petit. L'assertion de M. Bragg junior, que les surfaces recouvertes de la façon la plus dense réfléchissent seules, se vérifie. Mais la raison de ce fait n'est pas immédiatement compréhensible; elle réside dans le mouvement thermique. Il faut

---

[1] Je fais déjà usage ici d'une généralisation que M. Sommerfeld m'a communiquée personnellement; cette communication est rapportée en partie textuellement dans la suite.

cependant ajouter que la petitesse des indices est, à mon avis, une condition nécessaire, il est vrai, pour que la surface réticulaire correspondante ait le pouvoir de réfléchir, mais pas une condition suffisante. Car, s'il en était autrement, la plupart des points de l'épreuve ternaire du diamant devraient, à mon avis, se présenter de nouveau douze fois au lieu de six fois (*voir* 1re Partie, § 9).

4° Les expériences de réflexion sur des cristaux cubiques donnent une plus grande intensité *pour cette raison-ci* que le plus souvent on se servit de la face du cube :

$$\tau_{11} = 1, \qquad \tau_{12} = \tau_{13} = 0, \qquad \tau_{11}^2 + \tau_{12}^2 + \tau_{13}^2 = 1.$$

5° Dans le système rhombique,

$$\frac{1}{a^2}(\tau_{11}^2 + \tau_{12}^2 + \tau_{13}^2)$$

est remplacé par

$$\frac{\tau_{11}^2}{a^2} + \frac{\tau_{12}^2}{b^2} + \frac{\tau_{13}^2}{c^2}.$$

Lorsque $a < b < c$, la face $\tau_{13} = 1$, $\tau_{12} = \tau_{11} = 0$ réfléchit mieux que $\tau_{11} = 1$, $\tau_{12} = \tau_{13} = 0$. Dans le cas du système triclinique aussi c'est en réalité la grandeur des $\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{13}$ qui importe; la formule doit alors subir quelques modifications.

6° La plus grande longueur d'onde pouvant être réfléchie uniquement par la face réfléchissante $\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{13}$ est donnée par

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2(\tau_{11}\alpha_0 + \tau_{12}\beta_0 + \tau_{13}\gamma_0)}{\tau_{11}^2 + \tau_{12}^2 + \tau_{13}^2}.$$

L'intensité dépend, outre du mouvement thermique, évidemment aussi de l'intensité avec laquelle le λ exigé est représenté dans le spectre. Mais, même pour de petites valeurs de $\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{13}$, la tache correspondante peut manquer complètement, si le λ est en deçà ou au delà des limites du spectre.

7° Le $n^{\text{ième}}$ ordre ($h_1 = n\tau_{11}$, $h_2 = n\tau_{12}$, $h_3 = n\tau_{13}$, au lieu de $\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{13}$) est affaibli beaucoup plus par le mouvement thermique que le premier ordre : au lieu de K on a alors K^n. Pour $K = \frac{1}{2}$ et $n = 4$, on a par exemple

$$K^n = \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}, \qquad K : K^n = 8 : 1.$$

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. LAUE.

M. LORENTZ. — Il me semble qu'il n'est pas nécessaire de parler d'une réflexion *apparente* sur les plans cristallographiques, mais qu'on peut fort bien considérer les phénomènes comme provenant d'une réflexion *réelle*.

Supposons que les molécules soient placées aux nœuds d'un réseau de Bravais, dont les côtés *a*, *b*, *c* ont les directions α, β, γ. On peut alors passer d'une molécule fixe O à une autre quelconque P en faisant *m* pas égaux à *a* dans la direction α, *n* pas de la grandeur *b* dans la direction β et *p* pas égaux à *c* dans la direction γ; *m*, *n*, et *p* sont des nombres entiers qui déterminent la position de la molécule P par rapport à O.

Soit L le point de départ des rayons et examinons l'état de vibration produit en un point A de l'écran, les distances de ces points au cristal étant très grandes par rapport aux dimensions de ce dernier. Comme chaque molécule qui est frappée par les rayons devient un centre d'ébranlement, une vibration, partie de L, peut atteindre le point A par l'intermédiaire de chaque molécule. Seulement, la phase de la vibration qui arrive en A changera avec la position de la molécule considérée. Si l'on désigne par s_1 la différence de phase, exprimée en longueurs d'onde, qui est produite par un déplacement *a*, et par s_2 et s_3 celles qui correspondent aux déplacements *b* et *c*, il y aura une différence de phase

$$ms_1 + ns_2 + ps_3$$

entre les vibrations qui sont dues aux molécules O et P.

Or, d'après la manière de voir de M. Laue, s_1, s_2, s_3 sont des nombres entiers pour chaque position du point A où il y a un maximum. Il en résulte qu'après avoir choisi un des maxima, on peut satisfaire à l'équation

$$ms_1 + ns_2 + ps_3 = 0$$

par une infinité de nombres entiers *m*, *n* et *p*. Évidemment, on détermine ainsi des molécules P qui se trouvent toutes dans un

plan dont la direction dépend des positions de L et de A. Pour chacune d'elles, la somme des distances à L et à A a la même valeur, et l'on peut bien dire que cette couche de molécules *réfléchit* les rayons vers le point A. En effet, l'essentiel dans la réflexion par un miroir est précisément l'égalité en phase des vibrations que le point éclairé reçoit par l'intermédiaire des différents éléments de la surface.

M. Laue. — Une réflexion dans le sens optique ordinaire ne se produit que sur des faces qui sont garnies de particules très rapprochées (en comparaison de la longueur d'onde). Un réseau à larges mailles, au contraire, produit toujours, en dehors du rayon réfléchi, le spectre d'ordre zéro, beaucoup d'autres spectres encore. C'est cette différence que j'ai eu en vue lorsque, dans ma conférence, je me suis servi de l'expression « réflexion apparente ». D'ailleurs, même si l'on ne considère que le spectre d'ordre zéro, il y a encore une différence lorsque les ondes incidentes sont sphériques au lieu d'être planes [1].

M. Lorentz remarque qu'à la rigueur, l'expression (1*a*) de M. Laue (p. 77), bien qu'elle fasse connaître la position des maxima, ne représente pas les intensités qu'on observe. Elle conduit pour les maxima à des valeurs proportionnelles à $M_1^2 M_2^2 M_3^2$, c'est-à-dire au carré du nombre des molécules qui sont en jeu, tandis qu'en général l'intensité observée sera proportionnelle à ce nombre même.

La question est analogue à celle qui se présente en optique dans le cas de la diffraction par un réseau. Soit n le nombre des traits, et supposons que les rayons incidents soient parallèles entre eux et que la lumière diffractée soit reçue sur un écran placé à grande distance. Pour un des maxima, l'intensité au milieu, mesurée par l'énergie qui y arrive par unité de surface, est proportionnelle à n^2. Mais, d'après un théorème bien connu, la largeur du maximum est inversement proportionnelle au nombre n. On

---

[1] Comp. à ce sujet M. Laue et F. Tank, *Ann. d. Phys.*, t. XL, 1913, p. 1003; part. p. 1006 et 1007 (là les coefficients C dépendent des constantes α du réseau).

comprend donc que, pour l'intensité totale, le calcul conduise à une valeur simplement proportionnelle à n.

Remarquons que la largeur angulaire du maximum est donnée par $\frac{\lambda}{l}$, si λ est la longueur d'onde et l la largeur du réseau. Dès que cette fraction est très petite, on ne pourra observer que l'intensité totale. C'est bien le cas qui se présente dans les expériences avec les rayons de Röntgen.

M. de Broglie. — Quelles sont les valeurs que l'on peut admettre pour les nombres entiers h_1, h_2, h_3? Il semble que les ordres possibles d'interférence soient liés à la nature périodique ou non de l'onde incidente et à la longueur des trains d'onde.

M. Nernst. — Je voudrais demander si des observations on ne peut rien conclure au sujet de l'énergie au zéro absolu : il semble en effet que les observations faites sur le diamant ne plaident pas en faveur de l'existence d'une pareille énergie. Ici se pose certainement la question fondamentale de savoir si, d'une façon ou d'une autre, l'énergie au zéro absolu peut se manifester optiquement.

M. Sommerfeld. — Les observations dont nous disposons actuellement ne permettent pas encore de trancher la question de l'énergie au zéro absolu, ainsi qu'une étude préliminaire m'a paru le montrer.

M. Einstein. — Il y a de graves objections contre l'hypothèse d'une énergie du point zéro consistant en vibrations élastiques. En effet, si l'énergie (thermique) de vibrations élastiques ne tend pas vers zéro, mais vers une valeur finie positive à mesure que la température s'abaisse, on doit s'attendre à trouver, pour toutes les propriétés des corps solides qui dépendent de la température, une allure semblable, notamment une tendance vers des valeurs constantes et finies à basse température. Or, cela est contredit par l'importante découverte de Kamerlingh Onnes, qui a trouvé que les métaux purs, lorsqu'ils se rapprochent du zéro absolu, deviennent des « supraconducteurs ».

M. Lindemann. — La preuve décisive qu'il existe oui ou non une

énergie au zéro absolu ne peut certainement être fournie que par les formules plus rigoureuses que M. Debye a déduites en considérant l'écart à la loi de Dulong-Petit. *A priori*, les observations ne me paraissent pas plaider en faveur de cette énergie. Mais le fait que le diamant réfléchit sous tous les angles ne peut pas s'expliquer uniquement par la petitesse des amplitudes de ses vibrations atomiques. Car, si tel était le cas, la pyrite aussi devrait réfléchir dans toutes les directions à la température de l'air liquide, à laquelle ses atomes ont une amplitude vibratoire notablement plus petite, tout comme les atomes de diamant à la température ordinaire. M. de Broglie a trouvé, comme il va nous l'exposer, que tel n'est pas le cas. L'explication de la réflexion dans tous les sens dans le cas du diamant doit être cherchée dans le fait qu'une réflexion du premier ordre ne se produit que lorsque $\lambda = 2\,d \cos \varphi$. Or, pour le diamant, d est petit, c'est-à-dire que ce sont des ondes relativement courtes, pour lesquelles $\lambda = 2\,d$, qui sont renvoyées sous un angle d'incidence nul. Dans le cas de la pyrite, où d est beaucoup plus grand, λ devrait être beaucoup plus grand et ces rayons mous manquent probablement dans le spectre, ou bien parce qu'ils sont absorbés par la paroi du tube, ou bien peut-être parce que, vu le degré de dureté du tube employé, ils ne sont pour ainsi dire pas engendrés. Des interférences de degré plus élevé auraient une intensité beaucoup plus faible, comme Debye l'a montré.

M. de Broglie. — Je voudrais préciser les conditions expérimentales dans lesquelles les résultats prévus par M. Debye semblent ne pas complètement se réaliser. Il s'agit d'abord d'intensités appréciées au moyen de photographies, c'est-à-dire très grossièrement. Je me suis adressé à la tourmaline pour pouvoir aller jusqu'au rouge dans un bec Bunsen, sans trop abîmer le cristal; le même corps a été essayé à la température ordinaire et à celle de l'azote liquide.

Les maxima d'interférence ont encore une grande netteté à haute température, ce qui confirme bien la première conclusion de M. Debye, relative à la conservation de la pureté des diagrammes. Mais les intensités relatives des taches voisines des bords et du centre ne paraissent pas présenter, quand la tempé-

rature varie dans d'aussi larges limites, les variations considérables prévues par la théorie.

Les expériences à la température de l'air liquide ont été répétées avec la pyrite de fer et la fluorine, qui devraient, d'après les indications de leur période propre, être très sensibles aux variations thermiques; la pyrite, vers la température de l'air liquide, devrait même se trouver dans des conditions plus favorables que le diamant à la température ordinaire. Autant que j'ai pu m'en rendre compte en plaçant des plaques photographiques en avant, en arrière et de chaque côté du cristal, les variations prévues ne semblent pas se produire [1].

Cependant, si les intensités relatives des points éloignés ou rapprochés du centre n'ont pas paru varier bien sensiblement, l'intensité générale du diagramme a toujours semblé un peu plus faible aux températures élevées, malgré l'absorption de l'air liquide qui aurait plutôt amené le résultat inverse (*Le Radium*, août 1913, p. 240).

M. de Broglie. — Je voudrais faire une autre remarque au sujet de la fonction Ψ de direction, introduite par M. Laue; cette fonction pourrait subir une variation au moment des phénomènes d'orientation moléculaire que subit, par exemple, la magnétite dans un champ magnétique.

L'expérience faite avec un champ d'environ 10 000 unités, normal au faisceau de Röntgen qui coïncidait avec l'axe ternaire d'un cristal de magnétite, n'a montré aucune influence sensible de ce genre sur les diagrammes photographiques obtenus avec et sans champ magnétique.

Après l'exposé de M. de Broglie, M. Kamerlingh Onnes fait une observation sur l'intérêt qu'il y aurait de faire la recherche

---

[1] L'expression à laquelle on arrive, dans la formule de M. Debye, en introduisant la formule de M. Bragg $n\lambda = 2d \sin \alpha$, conduit, du reste, à envisager l'affaiblissement d'intensité avec la température comme indépendant de la déviation, pour les taches dues au même ordre du spectre, ainsi que cela a été indiqué, en particulier par M. Sommerfeld. On peut remarquer aussi qu'en général, les taches formant les diagrammes proviennent des bandes à courte longueur d'onde qui se présentent au début des spectres des rayons de Röntgen, émis par les tubes ordinaires au platine ou au tungstène.

aux très basses températures, pour avoir affaire à une plus grande valeur du facteur de M. Debye.

M. Einstein. — Si nous voulons introduire une énergie au point zéro dans le résonateur de Planck, nous ne pouvons pas, à mon avis, admettre que cette énergie dans un corps solide consiste en vibrations élastiques dans le sens de Debye. Dans cette manière de voir, contre laquelle il y a de graves objections, comme je l'ai déjà fait remarquer, il est inévitable que nous attribuions à cette énergie une influence sur l'intensité des points d'interférence de Laue.

Je dois aussi faire remarquer à ce propos que les arguments que j'ai avancés avec M. Stern en faveur de l'existence d'une énergie au zéro absolu, je ne les considère plus comme valables. En poursuivant plus loin les considérations que nous avons faites à propos de la déduction de la loi du rayonnement de Planck, j'ai en effet trouvé que cette voie, basée sur l'hypothèse de l'énergie au point zéro, conduit à des contradictions.

M. Wien. — Pour la théorie de la conductibilité électrique, l'hypothèse de l'énergie au zéro absolu n'est pas indispensable. Si l'on s'y attache cependant, on ne peut pas l'interpréter comme une énergie vibratoire des atomes. Je ne suis pas d'accord avec M. Einstein lorsqu'il prétend que cette interprétation est la seule admissible, puisque la théorie de Planck, dans laquelle cette énergie est introduite, ne se prononce pas au sujet de la forme sous laquelle cette énergie existerait dans l'oscillateur.

M. Nernst (question à M. Einstein). — Si vous n'admettez plus d'énergie au zéro absolu, le calcul que vous et M. Stern avez donné des chaleurs moléculaires mesurées par Eucken pour l'hydrogène aux basses températures doit évidemment être considéré comme non avenu?

M. Einstein (réponse à la question de M. Nernst). — Je dois évidemment me placer à ce point de vue que par là les considérations qui ont conduit à la formule pour l'hydrogène perdent leur fondement.

M. Lorentz. — Lorsque M. Planck fut conduit pour la pre-

mière fois à la notion d'une énergie qui existerait encore au zéro absolu, il s'agissait de l'agitation de vrais vibrateurs. Or, dans la théorie moderne de la chaleur spécifique des corps solides, les atomes jouent le même rôle que les vibrateurs de M. Planck dans la théorie du rayonnement. Par conséquent, dans cet ordre d'idées, l'énergie au zéro absolu consisterait en un vrai déplacement des atomes de leurs positions d'équilibre et pourrait donc avoir une influence appréciable sur les phénomènes d'interférence des rayons de Röntgen.

M. Sommerfeld. — Je crois pouvoir montrer dans le cas des épreuves faites avec la blende que la photographie porte tous les points qui peuvent exister en vertu de l'étendue du spectre du rayonnement primaire et en vertu du mouvement thermique, à condition de faire au sujet de la structure de la blende des hypothèses convenables. Il me semble donc qu'il n'y a pas de place pour une loi de rationalité entre les longueurs d'onde qui se présentent et je dois considérer comme fortuites les relations numériques entières trouvées par Laue, d'autant plus que les longueurs d'onde calculées d'après la théorie de Laue ne satisfont pas exactement à ces relations.

Pour ce qui regarde la fonction Ψ de Laue, j'accorde évidemment, d'après l'analogie avec le réseau à traits, qu'on doit l'introduire dans l'intérêt de la généralité et qu'on peut y comprendre aussi l'influence de la coopération de plusieurs réseaux. Mais il me semble que pour les rapports d'intensité des taches il ne lui revient, comme grandeur à variation lente, qu'une faible influence dans le cas d'un réseau simple; les nœuds du réseau peuvent être considérés pratiquement comme de simples dipôles, ainsi qu'on le fait dans l'évaluation du rayonnement diffusé. Les effets d'interférence des réseaux composés ont déjà été examinés en détail par M. Bragg. Je dois y revenir dans le cas de la blende. Il ne me semble pas recommandable de les comprendre d'une façon générale dans l'inconnue Ψ.

Le mouvement thermique a pour effet, comme on peut conclure de la théorie de Debye, que des faces recouvertes de points d'une façon trop peu dense ne réfléchissent plus, ou, pour l'exprimer autrement, que des taches ayant des numéros d'ordre h_1, h_2, h_3

trop élevés ne peuvent pas se présenter. On ne peut pourtant pas dire que les taches sont d'autant plus intenses que leurs numéros d'ordre sont plus petits [1]. En effet, si pour une certaine valeur de $h_1^2+h_2^2+h_3^2$ (ce n'est que cette combinaison des numéros d'ordre qui importe) l'exposant du facteur de Debye est petit pour une température donnée, l'effet thermique est sans importance; pour une tache ayant une valeur de $h_1^2+h_2^2+h_3^2$ plus petite encore, il l'est évidemment aussi, sans que pour cela la tache puisse être plus intense. Pour l'intensité des taches (présentes en vertu du mouvement thermique), c'est plutôt la distribution de l'intensité dans le spectre primaire des rayons X qui décide.

M. Lorentz se permet de revenir sur le calcul des intensités. Pour effectuer la composition des vibrations qui se réunissent en un point déterminé, on peut combiner les molécules dans un ordre quelconque. On peut, par exemple, se limiter d'abord à une rangée de particules alignées dans la direction des rayons incidents et considérer ensuite l'extension du système dans des directions perpendiculaires à ces rayons. Mais il semble préférable de commencer par les couches réfléchissantes, qui ont la direction de plans cristallographiques. Cela nous permet de nous affranchir de l'hypothèse que le point d'émission L et le point considéré Q de l'écran se trouvent à des distances infinies. Soient, pour des positions quelconques de L et de Q, V un plan réfléchissant, A un point quelconque de ce plan, $l = LA + AQ$, et A_0 la position de A pour laquelle l est un minimum l_0; A_0 sera ce qu'on peut appeler le *point de réflexion régulière*.

Tant que la différence $l-l_0$ reste très petite par rapport aux longueurs LA_0 et A_0Q, les lignes $l =$ const. dans le plan V seront des ellipses ayant le point A_0 pour centre, et l'on peut se rendre compte des différentes phases qu'on trouve en Q en considérant les ellipses qui correspondent aux valeurs $l = l_0 + \frac{1}{2}\lambda$, $l_0+\lambda$, $l_0+\frac{3}{2}\lambda$, ... et qui nous rappellent les zones de Fresnel. L'inten-

---

(1) Remarque faite lors de la correction (en 1914). Ce qui vient d'être dit ici ne se rapporte qu'à l'effet thermique. Le facteur de sensibilité que M. Lorentz vient d'indiquer (entre temps, comp. Debye, *Ann. d. Phys.*, t. XLIII, 1914, p. 91) favorise par contre les taches à petits numéros d'ordre dans toutes les circonstances.

sité résultante peut être calculée exactement à l'aide d'une méthode bien connue, indiquée par Kirchhoff [1]. On trouve qu'elle peut être regardée comme due à la partie centrale de la région limitée par la première ellipse et qu'il y a une différence de phase de $\frac{1}{4}\lambda$ entre les vibrations résultantes et celles qui appartiennent au rayon réfléchi au point A_0.

Il est vrai que les formules de Kirchhoff contiennent des intégrales au lieu des sommes dont il s'agit dans le cas qui nous occupe, mais on pourra toujours s'en servir si les distances moléculaires sont très petites par rapport aux dimensions des ellipses dont il vient d'être question.

En posant $LA_0 = a$, $A_0Q = b$ et en désignant par $\mathfrak{I}$ l'angle d'incidence au point A_0, on trouve pour les demi-axes de l'ellipse $l = l_0 + \frac{1}{2}\lambda$:

$$\sqrt{\frac{\lambda ab}{a+b}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\cos\mathfrak{I}}\sqrt{\frac{\lambda ab}{a+b}}.$$

Pour $\lambda = 10^{-9}$ cm, $a = b = 50^{cm}$, ces longueurs deviennent

$$1,6.10^{-4}\,\text{cm} \quad \text{et} \quad \frac{1,6.10^{-4}\,\text{cm}}{\cos\mathfrak{I}}.$$

On voit ainsi que les dimensions des ellipses sont bien supérieures aux distances moléculaires, mais que, d'un autre côté, une petite étendue seulement du plan réfléchissant doit être considérée comme efficace. Les circonstances sont donc bien différentes de celles qu'on aurait si L et Q se trouvaient à distance infinie.

On peut maintenant mener par le cristal une série de plans équidistants parallèles à celui que nous venons de considérer, de sorte que chaque molécule se trouve dans un de ces plans. La composition des effets qu'ils produisent au point Q ne présente aucune difficulté, l'amplitude de la vibration et la différence de phase entre deux vibrations consécutives restant sensiblement constantes dans toute la série.

Enfin, pour achever le calcul, on devra tenir compte de l'étendue de la source des rayons et des différentes longueurs d'onde qui se trouvent représentées dans le faisceau incident.

---

(1) KIRCHHOFF, *Zur Theorie der Lichtstrahlen* (*Ann. d. Phys. u. Chem.*, t. XVII, 1883, p. 663).

En faisant ces remarques, je n'ai aucunement voulu mettre en doute le résultat important auquel M. Debye a été amené dans un de ses derniers Mémoires, à savoir que le mouvement calorifique des molécules ne diminue en rien la netteté des taches. M. Debye a montré clairement que la distribution de l'intensité dans les maxima n'est pas altérée par ce mouvement, dont l'unique effet est une augmentation de l'intensité générale du fond dont les maxima se détachent. Sa conclusion est indépendante des détails que les calculs indiqués dans ce qui précède pourraient faire connaître.

Il convient d'ajouter que, si l'on veut se contenter de la connaissance de l'intensité totale d'un maximum, on peut simplifier le problème en supposant le point Q infiniment éloigné; il est clair, en effet, que l'énergie totale d'un maximum ne variera pas avec la position de l'écran.

M. Wood. — Il semble probable que l'on puisse réduire considérablement la durée d'exposition dans les expériences du professeur Laue en appliquant le principe que l'émission des rayons X ne suit pas la loi du cosinus de Lambert. L'intensité du rayonnement X est sensiblement indépendante de la direction dans laquelle ces rayons quittent la surface de l'anticathode. Il résulte de là que l'intensité *intrinsèque* de la source (c'est-à-dire son intensité par millimètre carré) doit être beaucoup plus grande lorsque la source est vue dans une direction oblique, puisque alors la même intensité de rayonnement vient d'une source plus petite (anticathode « raccourcie »).

Cette augmentation dans l'intensité est aisément prouvée en photographiant l'anticathode dans les deux positions au moyen d'un trou d'épingle dans une plaque de plomb. J'ai observé un phénomène semblable dans le cas de la fluorescence de surfaces de verre, vues dans une direction oblique, sous l'action des rayons à l'intérieur du milieu.

Dans les expériences du professeur Bragg, où il est fait usage d'une source *linéaire*, on pourrait se passer de la fente en faisant usage de l'anticathode sous une émergence presque rasante.

LA RÉFLEXION DES RAYONS X
ET
LE SPECTROMÈTRE A RAYONS X;

PAR M. W.-H. BRAGG.

Lorsque des ondes planes tombent sur un plan contenant des points qui diffusent le rayonnement, il se forme une onde réfléchie dont la direction du mouvement suit les lois ordinaires de la réflexion. Si les ondes primitives continuent leur marche et rencontrent un second plan semblable et parallèle au premier, il se forme une seconde onde réfléchie et de la même façon d'autres ondes peuvent être réfléchies par d'autres plans parallèles.

Lorsque la longueur d'onde λ, la distance d entre les plans et l'angle d'incidence θ sont liés entre eux par l'équation $n\lambda = 2d\sin\theta$, de sorte que les ondes réfléchies sont en concordance de phase, la concentration de l'énergie du rayonnement diffusé dans le rayon réfléchi peut être très forte.

De cette façon, des rayons X peuvent être réfléchis d'une façon fort parfaite par des plans parallèles dans des cristaux. Les plans qui réfléchissent le mieux sont généralement ceux qui sont riches en atomes, et pour cette raison ils sont plus distants que les autres. Leurs « indices de Miller » sont petits. Une des raisons (probablement pas la seule) pour lesquelles leur pouvoir réflecteur est élevé, c'est que leurs distances correspondent à la réflexion de rayons X de longueurs d'onde comme celles qui existent généralement dans le rayonnement de tubes à rayons X.

Cette façon de décrire les effets d'interférence des rayons X, récemment découverts par le Dr Laue, a été donnée par W.-L. Bragg [1] et constitue une méthode de vérification de l'hypothèse originale de Laue.

[1] *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, t. XVII, 1912, p. 43.

Un instrument a été imaginé par W.-H. Bragg pour mesurer l'angle de réflexion de rayons X de longueur d'onde déterminée. L'intensité du rayon réfléchi est mesurée par l'ionisation produite dans une chambre d'ionisation remplie de SO^2, ou d'un autre gaz qui absorbe fortement le rayonnement. Le courant d'ionisation est mesuré au moyen d'un électroscope incliné de Wilson. L'appareil peut être appelé le *spectromètre à rayons* X. Le cristal remplace le prisme ou le réseau d'un spectromètre ordinaire et la chambre d'ionisation remplace la lunette.

Des spectres de rayonnements X provenant d'anticathodes faites de divers métaux peuvent être aisément observés. Les spectres de l'osmium, du platine et de l'iridium contiennent une quantité considérable de rayonnement général, dans lequel la longueur d'onde paraît varier d'une façon continue entre certaines limites. En outre, chaque spectre contient des groupes de rayons caractéristiques; et il y a une ressemblance de famille entre les rayons caractéristiques des trois métaux. Le rhodium et le palladium émettent chacun deux forts rayonnements homogènes nettement définis; leur rayonnement général est relativement faible. Le cuivre et le nickel aussi émettent deux systèmes homogènes de rayons; dans ce cas, le rayonnement général est plus intense.

Les intensités relatives du rayonnement général et du rayonnement caractéristique dépendent certainement, jusqu'à un certain point, des conditions dans lesquelles les rayons X sont excités. La forme du spectre dépend aussi du pouvoir séparateur de l'instrument et en particulier de la largeur des fentes. Les angles d'incidence pour les rayons caractéristiques de quelques-uns des métaux cités sont donnés, en degrés, dans le Tableau suivant :

Pd.	Rh.	Cu.	Ni.
5,2	5,5	14,3	15.6
5.9	6,3	16,0	17.3

Le réflecteur était, dans tous les cas, du sel gemme (100).

On remarquera que pour les quatre métaux l'écart entre les deux raies est, relativement, le même. De plus, la longueur d'onde diminue avec le poids atomique du radiateur.

Les pouvoirs absorbants de divers écrans sont faciles à obtenir

et sont très interessants. On trouve aisément que l'effet absorbant d'un écran comme le cuivre augmente d'une façon continue avec la longueur d'onde de la radiation transmise, ou, ce qui est une façon plus appropriée de s'exprimer pour le moment, avec l'angle sous lequel le rayon est réfléchi par le sel gemme (100). Mais, quand la longueur d'onde s'approche de celle du rayonnement que le cuivre émet lui-même, il se produit une nette et forte diminution du coefficient d'absorption. Une substance est particulièrement transparente pour ses propres rayons. Lorsque ce point est dépassé, il y a de nouveau une augmentation continue du coefficient d'absorption à mesure que la longueur d'onde augmente.

Par exemple, une lame de palladium placée sur le chemin de rayons issus d'un tube à palladium transmet les radiations propres du palladium bien plus facilement que des rayons de longueur d'onde plus courte. Jusqu'à des angles d'incidence de 5,0, le spectre est presque complètement détruit.

Ces résultats auraient pu être déduits des recherches de Barkla sur les coefficients d'absorption, mais ils sont obtenus ici par une nouvelle voie.

Les conséquences de ce phenomène sont très frappantes lorsque le cristal réfléchissant contient un atome qui absorbe fortement une partie du spectre réfléchi. Par exemple, la blende donne une bonne réflexion de la bande ou raie du platine sous un angle d'incidence de 13,5 ; mais, comme le zinc absorbe fortement les deux autres raies vers 9,5 et 11,5, ces deux dernières sont à peine visibles dans le spectre donné par la blende. A cause de la présence d'arsenic, l'arséniate de sodium donne une forte réflexion des rayons à 11,5 et 13,5, en n'absorbant que le rayon à 9,5. Le bromure de potassium réfléchit les trois raies dans le rapport exact. Le brome, l'arsenic et le zinc se succèdent dans l'ordre des poids atomiques décroissants et, à mesure que le poids atomique diminue, il y a une augmentation de longueur de l'onde qui a le coefficient d'absorption maximum.

De même, en considérant les longues ondes du spectre de l'osmium, on peut montrer que le cuivre est relativement opaque à des rayons de 13,5, tandis que le zinc les transmet, et que le cuivre, quoique opaque à 13,5, est transparent à 13,75.

Il est assez important, pour cette raison, de tenir compte du

coefficient d'absorption de la matière constituant le cristal, lorsque nous étudions les intensités des taches par réflexion dans les photographies de Laue. Une absorption implique principalement une transformation de l'énergie des rayons X en énergie de rayons cathodiques et, lorsque cette transformation a lieu, l'énergie a d'autant moins l'occasion d'être réfléchie. C'est pour cela qu'en général ce sont les atomes de faible poids qui constituent les meilleurs réflecteurs, surtout l'oxygène, le carbone, etc. Car même l'aluminium absorbe les rayons X neuf fois plus que le carbone, à poids égal.

Déjà pour ces seules raisons le diamant doit être un excellent réflecteur. Si nous tenons compte en outre de la petitesse des distances entre les plans de ce cristal, nous pouvons facilement comprendre pourquoi la réflexion s'observe à des angles bien plus élevés que pour d'autres cristaux. Il n'est évidemment pas exclu que la faiblesse de l'agitation thermique du diamant puisse contribuer à la perfection de la réflexion.

Il n'y a pas de preuve jusqu'à présent que les atomes du cristal répondent par résonance à des composantes particulières des rayons incidents.

On peut conclure de ce qui précède que la diffusion par les atomes dans le cristal (la diffusion étant considérée comme la base de la réflexion) n'est pas proportionnelle à l'absorption. Il résulterait plutôt de diverses expériences que la diffusion est plus ou moins proportionnelle au poids atomique et ne présente aucune des discontinuités du coefficient d'absorption.

Le spectromètre à rayons X peut également être appliqué à l'étude comparative des distances dans les cristaux. S'il est possible de déterminer d'une façon ou d'une autre la valeur absolue d'une longueur d'onde, en évaluant par exemple les distances dans un cristal déterminé, alors le spectromètre peut être appliqué à une recherche de degré plus élevé, savoir la détermination des distances dans tous les cristaux.

W.-L. Bragg a tâché de faire cette détermination absolue de forme dans le cas de la série des chlorures alcalins [1]. Il a montré

---

[1] *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. LXXXIX, 1913, p. 248.

que les tracés photographiques et les spectres des rayons X sont d'accord pour prouver que la substitution de l'atome K à la place de Na dans NaCl transforme des phénomènes qui sont essentiellement caractéristiques pour un réseau à faces centrées en d'autres qui se rapportent au réseau cubique simple. Le spectromètre apprend ensuite que le côté du cube est deux fois moins long dans le dernier cas que dans le premier. Une simple explication en est fournie par la construction suivante : plaçons les atomes de l'halogène aux coins et aux centres des faces d'un cube de côté $2a$, et les atomes métalliques aux milieux des arêtes du cube et au centre du cube (ou *vice versa*, les deux procédés opposés étant exactement équivalents). Si l'atome d'une espèce est beaucoup plus lourd que l'atome de l'autre espèce représentée dans le cristal, le résultat doit prendre les caractères d'un réseau à faces centrées de côté $2a$, car un des atomes mettra l'autre complètement dans l'ombre. Ces caractères s'observent encore si les poids des deux atomes ne diffèrent pas plus que le font ceux de Na et Cl. Mais si les atomes ont à peu près le même poids, comme c'est le cas pour K et Cl, et par conséquent sont à peu près équivalents dans leur action sur les rayons X, le réseau devient effectivement un simple réseau cubique de côté a.

Nous pouvons admettre que les distances dans les chlorures alcalins sont déterminées par ces considérations. On trouve alors [1] que la longueur d'onde de la bande centrale de rayons homogènes d'un tube à Pt est égale à $1{,}10 \times 10^{-8}$ cm. La longueur d'onde de la principale bande Pd (longueur d'onde la plus grande) est $0{,}576 \times 10^{-8}$ et ainsi de suite. L'erreur est peut-être de 1 pour 100.

Nous pouvons mesurer l'angle de réflexion d'un rayon donné (par exemple un rayon Rh ou Pd) fourni par diverses faces de divers cristaux. Les expériences déterminent le nombre des atomes dans l'élément de volume ou la cellule unitaire du cristal, ou en d'autres mots le nombre de réseaux dans l'espace qui s'entrepénètrent.

Au surplus, on peut se servir des intensités relatives des spectres de divers ordres pour déterminer les positions relatives des ré-

(1) *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. LXXXIX, 1913, p. 246.

seaux qui s'entre-pénètrent. Par exemple [1], les grandeurs des angles de réflexion sur les plans (100), (110), (111) du diamant prouvent qu'il y a deux réseaux cubiques à faces centrées qui s'entre-pénètrent, et la disparition du spectre du deuxième ordre de la réflexion (111) et du spectre du premier ordre de (100) indique, comme on peut le prouver, que les deux réseaux peuvent être dérivés l'un de l'autre par une simple translation le long de la diagonale du cube, d'une quantité égale au quart de la longueur de cette diagonale. Cela conduit à une disposition curieuse, mais très simple, des atomes de carbone, dans laquelle chaque atome se trouve au centre d'un tétraèdre régulier, aux angles duquel se trouvent ses voisins les plus proches.

Dans le cas du diamant, la disparition complète du premier spectre (100) et du second spectre (111) est une conséquence du fait que les deux réseaux sont exactement les mêmes. Dans le cas de la blende, on trouve que les deux réseaux sont de même forme et reliés entre eux de la même façon que dans le cas du diamant. Mais un des réseaux est constitué entièrement d'atomes Zn, l'autre entièrement d'atomes S, et les deux espèces d'atomes n'ont pas le même poids atomique. Il s'ensuit que les deux spectres qui disparaissent dans le cas du diamant sont présents, mais faiblement, dans le cas de la blende.

Le spath fluor offre un cas intéressant. Il y a ici trois réseaux à faces centrées qui s'entre-pénètrent : les deux réseaux du fluor se déduisent de celui du calcium par des déplacements égaux mais opposés le long de la diagonale du cube, la grandeur du déplacement étant de nouveau un quart de la longueur de cette diagonale.

Si l'on examine cette construction, on trouve que les plans (100) contiennent alternativement rien que des atomes de calcium et rien que des atomes de fluor. Comme les poids du fluor et du calcium dans le spath fluor sont presque les mêmes, il y a en réalité des poids égaux dans les plans successifs et, de nouveau, les spectres ressemblent étroitement à ceux du diamant.

Dans la série de la calcite, les expériences montrent que les atomes métalliques sont placés dans un réseau à faces centrées, l'élément de volume étant maintenant un simple rhomboèdre.

---

(1) *Proc. Roy. Soc.*, A, t. LXXXIX, 1913, p. 277.

Les autres atomes sont distribués de telle façon que les plans (111) (qui sont perpendiculaires à l'axe principal et également espacés), contiennent alternativement tous atomes métalliques, ou tous atomes d'autre espèce. Conformément à ce fait, les membres de la série peuvent être classés, comme ci-dessous, dans un Tableau (dû à W.-L. Bragg) qui montre une augmentation graduelle du rapport du spectre du deuxième ordre au premier à mesure que les poids dans les plans (111) se rapprochent davantage de l'égalité. Le nitrate de sodium a été intercalé dans ce Tableau parce qu'il a la même forme que la série de la calcite.

	Poids dans les plans alternatifs.		Rapport des intensités des spectres du 1er et du 2e ordre.
$NaNO^3$	23	62	5 : 3
$CaMg(CO^3)^2$	32	60	égaux
$CaCO^3$	40	60	2 : 5
$MnCO^3$	55	60	pas de 1er ordre
$FeCO^3$	56	60	id.

Lorsqu'on examine un cristal de quartz au moyen du spectromètre à rayons X, on trouve qu'il contient trois réseaux hexagonaux qui s'entre-pénètrent et contiennent des atomes de silicium et, par conséquent, six réseaux semblables d'oxygène. Dans sept plans importants, les angles de réflexion s'accordent, à 1 ou 2 pour 100 près, avec les valeurs calculées. Il est bien remarquable que jusqu'ici on n'a pas observé de réflexion dans le plan perpendiculaire à l'axe principal [1]. Les rapports exacts des divers réseaux entre eux n'ont pas encore été déterminés.

Le soufre contient huit réseaux enchevêtrés, chacun d'eux étant obtenu en plaçant un atome à chaque angle d'un parallélépipède rectangle et dans les centres de deux faces opposées. Les arêtes du parallélépipède sont, dans les limites d'erreur des expériences, dans les rapports des axes cristallographiques 0,813, 1, 1,903 et les faces centrées sont perpendiculaires à l'axe le plus long. Pour un grand nombre de plans, les angles de réflexion sont

(1) Cette réflexion a été découverte depuis lors. Des travaux publiés dans les Royal Society Proceedings contiennent un rapport complet de ces recherches.

d'accord avec les valeurs calculées, sauf dans le cas du plan (001). Celui-ci donne une distance huit fois trop faible, ce qui indique que l'un des éléments du mouvement, par lequel les huit réseaux peuvent être déduits successivement les uns des autres, consiste en une translation le long de l'axe sur un espace égal à un huitième de cet axe. Les autres éléments du mouvement n'ont pas encore été déterminés.

Le quantum d'énergie, correspondant à une longueur d'onde de rayons X déterminée, peut être aisément calculé. Il est approximativement égal à l'énergie du rayon cathodique qui, selon Whiddington, est capable d'exciter ce rayon X.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. BRAGG.

M. Wood. — Les expériences décrites par le professeur Bragg, et dans lesquelles il emploie les couches moléculaires réfléchissantes d'un cristal comme un interféromètre pour l'analyse du rayonnement X, sont analogues à une expérience d'optique que l'on peut faire avec certains cristaux de chlorate de potasse. Ces lamelles cristallines, qui ont une épaisseur d'environ $0^{mm},2$, réfléchissent souvent une lumière ayant un haut degré de pureté. Le pouvoir réfléchissant peut être d'environ 100 pour 100 pour une région du spectre d'une largeur de 10 à 15 u. Å. et de quelques pour 100 seulement pour le reste du spectre. La pureté de la lumière réfléchie résulte, comme Lord Rayleigh l'a fait remarquer, de la présence de plans de mâcle parallèles et équidistants dans le cristal.

A propos de la remarque, faite par le professeur Rutherford, qu'il est peu probable que nous soyons capables d'obtenir des rayons X à pouvoir pénétrant plus élevé que ceux que nous obtenons maintenant, il pourrait être intéressant d'examiner la nature du rayonnement X émis par un type de décharge particulier, semblable à un arc, qui se produit entre deux toutes petites perles de platine, distantes de 1^{mm} à 2^{mm}, et que j'ai décrit dans le *Physical Review* de 1908. La décharge ne se produit que lorsqu'une interruption à étincelle externe est introduite dans le circuit ; les rayons cathodiques diffus se concentrent, pour ainsi dire, en formant un minuscule arc de rayons cathodiques, qui jaillit directement sur la boule formant anode. Si je me souviens bien, la décharge peut être excitée dans un vide plus élevé que celui qu'on peut employer avec le type de tube ordinaire, et il paraît possible que des rayons X excessivement durs puissent être produits. Le rayonnement *par millimètre carré* est très intense et des tubes de ce type, s'ils étaient perfectionnés, pourraient se montrer utiles dans des expériences comme celles du professeur Laue, où l'on désire avoir une très petite source.

M. de Broglie. — Il y aurait un moyen de réaliser un réseau à trois dimensions, qui pourrait jouer, vis-à-vis de la lumière, le même rôle que les réseaux cristallins pour les rayons de Röntgen : ce serait de profiter des couches d'argent réduit qui se produisent à l'intérieur de la couche sensible dans le procédé de photographie des couleurs de M. Lippmann. Il suffirait de photographier en lumière monochromatique un réseau à deux dimensions, de lignes ou plutôt de points, qui se trouverait reproduit en stratifications successives.

M. Rutherford. — D'après le pouvoir pénétrant des types de rayonnement trouvés par Bragg, Moseley et Darwin dans le spectre d'une anticathode en platine, il semblerait que ces ondes font partie de la série « L » de radiations caractéristiques trouvées par Barkla et que, par conséquent, ce rayonnement a un caractère complexe. Le voltage appliqué à un tube ordinaire à rayons X est beaucoup trop faible pour exciter le type « K » de rayonnement dans un élément aussi lourd que le platine. Mais, dans les corps radioactifs, nous avons affaire à l'émission de rayons γ très pénétrants, dont on reconnaît qu'ils appartiennent à la série « K » de Barkla.

Il y a un point important à envisager lorsque l'on considère la nature du rayonnement X émis par un tube à rayons X. Doit-on le considérer comme un spectre continu sur un large domaine de longueurs d'onde, avec des raies brillantes correspondant aux radiations caractéristiques à fréquences bien déterminées, ou bien consiste-t-il principalement en un certain nombre, et peut-être un grand nombre, de radiations caractéristiques ayant chacune une fréquence différente ?

Ainsi, par exemple, le professeur Bragg a fait remarquer que le rayonnement d'une anticathode de rhodium se compose le plus souvent des radiations caractéristiques de cet élément. Si nous admettons la théorie ordinaire du rayonnement par des électrons retardés ou accélérés, nous présumerions évidemment que le spectre des rayons X doit être continu sur une grande étendue. Mais il est toujours possible que l'électron perde la plus grande partie de son énergie en excitant les périodes de vibrations naturelles de l'atome. Même si le spectre se composait primitivement de raies

brillantes, le rayonnement serait graduellement transformé, à mesure qu'il s'échappe de l'anticathode, en passant à travers la matière absorbante et finalement il donnerait un spectre continu avec des raies brillantes.

M. Brillouin. — Faut-il supposer, comme le font supposer les nombres des Tableaux, que l'atome de Ca est séparé et que tous les atomes CO^3 ou NO^3 sont réunis dans un très petit volume ?

Il faudrait faire l'étude de la réflexion sur des faces obliques à l'axe pour discerner les positions des divers atomes C ou N et OO′ O″.

M. Bragg. — Le Tableau dont parle M. Brillouin décrit les spectres réfléchis par les plans (111) de divers membres de la série de la calcite. Ces plans contiennent alternativement Ca (ou le métal correspondant) seul et CO^3 seul. Le pouvoir réflecteur d'un plan contenant des groupes CO^3 ne dépend pas de l'arrangement des atomes de chaque groupe ; il suffit de savoir que les atomes sont tous situés dans le plan. Les situations véritables de chaque atome peuvent être trouvées en considérant la réflexion sur d'autres plans. Cela a été fait : un Mémoire de W.-Lawrence Bragg, contenant la solution, paraîtra prochainement dans les *Proceedings of the Royal Society*.

Le professeur Laue fait observer que la façon dont MM. Bragg considèrent les phénomènes est identique, en principe, à la théorie qu'il a défendue dès le début.

M. Bragg. — M. Laue a parfaitement raison. La seule prétention de la méthode d'interprétation par réflexion est la facilité avec laquelle elle peut être comprise et employée.

Mme Curie. — Les phénomènes très intéressants observés par MM. Bragg permettent de prévoir que les figures de diffraction obtenues avec les cristaux cubiques et qui ont paru très semblables entre elles peuvent cependant différer notablement en ce qui concerne l'intensité relative des taches. Il y a pour cela deux raisons : 1° la distribution de l'intensité dans le spectre des rayons primaires semble dépendre de la nature de l'anticathode ; 2° le

cristal intervient de son côté pour modifier cette distribution en exerçant une absorption sélective sur certaines régions du spectre. Ainsi il n'y aurait pas lieu de s'étonner que certains groupes de taches, dont l'existence peut être prévue, manquent cependant, ainsi qu'il résulte des observations de M. Laue.

M. Bragg. — Les limites générales du diagramme de Laue dépendent de l'étendue du domaine de longueurs d'onde des rayons X. Si certains groupes de taches n'apparaissent pas, cela tient, d'ordinaire, à une interférence entre les effets des réseaux enchevêtrés. Ainsi, par exemple, la photographie de Laue du diamant, dans laquelle le plan (111) est perpendiculaire aux rayons X, montre des réflexions par les plans (221) et (021), mais pas par le plan (121). La raison en est [1] que, dans le diamant, il y a deux réseaux qui s'entre-pénètrent. Chacun d'eux, pris isolément, donnerait une tache par réflexion sur ce plan, mais les phases des deux faisceaux réfléchis par les deux réseaux diffèrent presque exactement d'une demi-longueur d'onde. Dans le cas des plans (221) et (021) les deux réseaux ne donnent pas lieu à une interférence.

Les anticathodes de platine habituellement employées ont une grande étendue de longueurs d'onde, jusqu'à 10^{-8} cm. Ce rayonnement général donne le diagramme de Laue. Ce serait un pur hasard si l'un des faisceaux homogènes frappait le cristal exactement sous le bon angle pour donner lieu à une réflexion. En réalité, les faisceaux homogènes n'interviennent pas dans le diagramme de Laue.

Les effets particuliers d'absorption décrits dans mon rapport s'observent principalement dans la région des longueurs d'onde qui sont plus grandes que celles dont il est fait usage dans la méthode de Laue.

M. de Broglie. — Les diagrammes photographiques de diffraction utilisent en général la partie de la radiation incidente qu'on pourrait assimiler à un spectre continu; il ne semble pas que l'emploi, comme anticathode, de platine ou de wolfram se tra-

[1] *Proc. Roy. Soc.*, A, t. LXXXIX, [illegible]

duise, dans ces conditions, par une modification considérable de l'intensité des maxima de diffraction.

M. SOMMERFELD. — *Sur les photogrammes quaternaires et ternaires de la blende et le spectre du rayonnement de Röntgen.* — Pour compléter ce que j'ai fait observer dans le cours de la discussion, je voudrais, en m'appuyant sur quelques figures, prouver la présence de toutes les taches d'interférence qui sont possibles en vertu des *limites du spectre primaire*, de la *structure de la blende* et du *mouvement thermique des atomes*. Je me base pour cela essentiellement sur les brillants travaux expérimentaux de M. W.-H. Bragg et les magnifiques recherches théoriques de son fils W.-L. Bragg, auxquelles nous devons entre autres la connaissance de la structure de la blende.

Sur l'axe des abscisses nous avons porté dans nos figures $\frac{2a}{\lambda}$, c'est-à-dire le double de la constante du réseau divisé par la longueur d'onde. On déduit aisément des formules fondamentales de la théorie interférentielle de Laue que, pour l'épreuve quaternaire, ou pour l'épreuve ternaire,

$$(1) \qquad \frac{2a}{\lambda} = \frac{S}{h_3} \quad \text{ou} \quad \frac{2a}{\lambda} = \sqrt{3}\,\frac{S}{s},$$

où l'on a posé, pour abréger,

$$(2) \qquad S = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2, \qquad s = h_1 + h_2 + h_3.$$

Les systèmes possibles de trois nombres h_1, h_2, h_3 sont, comme nous le verrons tantôt, théoriquement déterminés par certaines conditions arithmétiques. Par là sont établies les valeurs des abscisses dans notre figure. Suivant l'axe des ordonnées, sont portées les intensités observées des taches d'interférence correspondantes, mesurées sur une échelle qualitative que j'ai empruntée à M. W.-L. Bragg. La figure 1 appartient à l'épreuve quaternaire, les figures 2 et 3 à la ternaire. Les courbes I, II, III dans la figure 1 relient les points pour lesquels $h_3 = 1$, $= 2$ ou $= 3$ dans l'épreuve quaternaire. Les courbes I, III, V dans la figure 2 réunissent les points pour lesquels $s = 1$, $= 3$ ou $= 5$ dans l'épreuve ternaire. Les autres points de l'épreuve ternaire, pour lesquels $s =$

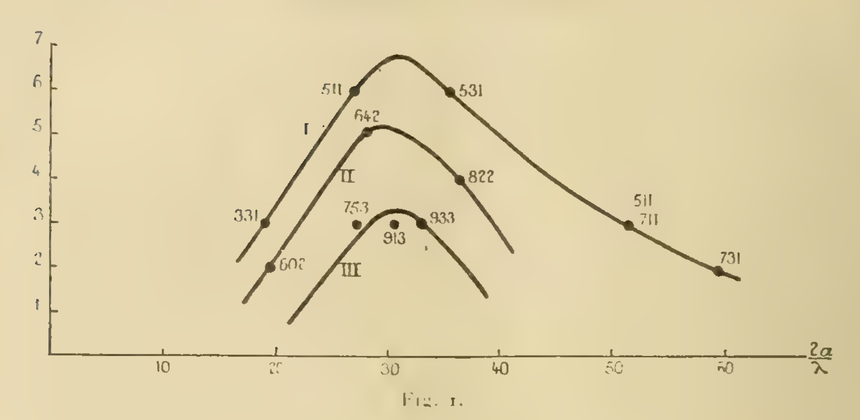


Fig. 1.

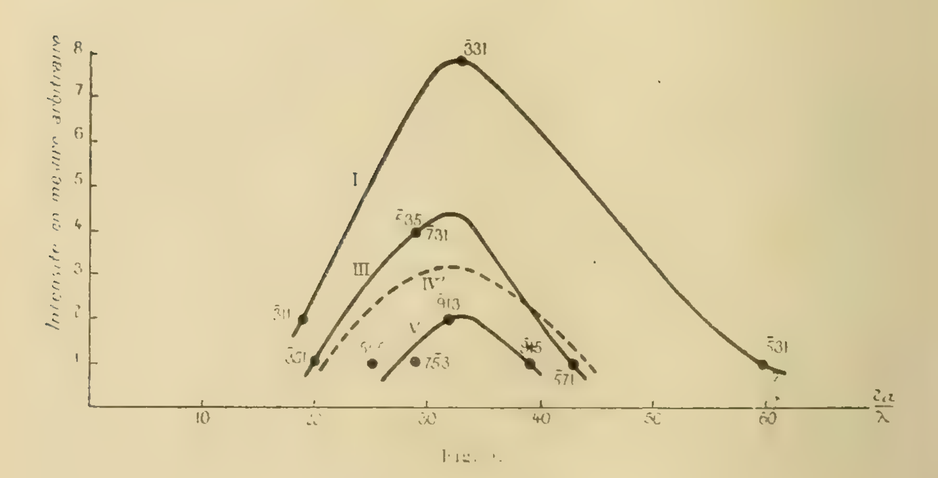


Fig. 2.

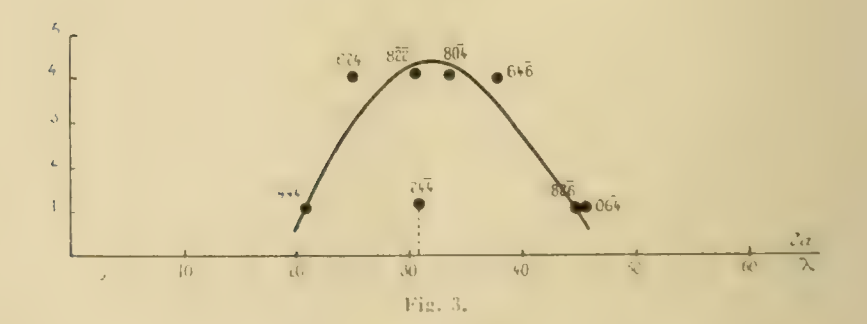


Fig. 3.

et $s = 4$, sont représentés dans la figure 3; ceux qui se rapportent à $s = 4$ sont reliés par une courbe; le point isolé $24\bar{4}$ appartient à $s = 2$. La courbe pointillée IV dans la figure 2 est déduite de la courbe de la figure 3 par une réduction qui sera expliquée plus loin.

Nous constatons tout d'abord : qu'à chaque longueur d'onde théoriquement possible (à chaque valeur calculée de l'abscisse) correspond une tache d'interférence observée (une valeur en ordonnée, représentant une intensité déterminée). *Toutes les taches d'interférence théoriquement possibles se présentent donc réellement*; sans recourir à la fonction inconnue Ψ de Laue, on peut se rendre compte de ce que les figures d'interférence sont complètes. Dans le cas de l'épreuve quaternaire des taches d'interférence avec $h_3 = 3$ ou, dans le cas des épreuves ternaires, avec $s = 5$, ne sont ni théoriquement possibles ni réellement observées.

Ensuite, les diverses courbes I, II, III, ... ont une allure semblable (pour mieux dire : vu l'indécision dont elles sont affectées, on peut les considérer comme semblables et approximativement parallèles, surtout si on les fait passer entre les points, comme il a été fait pour la courbe III de la figure 1, ce qui semblait permis, eu égard au caractère purement qualitatif de la mesure d'intensité). Nous regarderons ces courbes comme l'image de la *distribution de l'intensité dans le spectre du rayonnement primaire*. D'accord avec M. Bragg nous considérerons cette distribution comme *donnant la mesure de l'intensité des taches d'interférence*. En particulier, le maximum de la courbe spectrale correspond dans tous les cas à la même valeur de l'abscisse. Si l'on déduit cette valeur de l'abscisse, d'abord des courbes I, II, III de la figure 1, on trouve une valeur de $\frac{2a}{\lambda}$ comprise entre 27 et 35; si l'on compare à cela la figure 2, courbe I, on voit que le point de l'épreuve ternaire (numéros d'ordre $\bar{3}$, 3, 1, abscisse $\frac{2a}{\lambda} = 33$) qui est de beaucoup le plus intense, tombe précisément dans cette région d'intensité maximum. D'ailleurs, en raison de l'intensité prédominante de ce point, le degré supérieur d'intensité de l'échelle dans la figure 2 a été élevé d'une unité comme dans la figure 1.

Le fait que les courbes d'intensité I, II, III dans la figure 1 et I, III, V dans la figure 2 ne sont pas identiques entre elles, mais

sont décroissantes en grandeur, s'explique d'une façon satisfaisante par *l'absorption* dans la plaque cristalline. La théorie de Laue donne notamment pour l'angle ϑ entre le rayon primaire et le rayon dévié la relation

$$(3) \qquad 2(1-\cos\vartheta) = \mathrm{S}\left(\frac{\lambda}{a}\right)^2,$$

d'où, en tenant compte de la relation (1) pour l'épreuve quaternaire, respectivement ternaire,

$$(4) \qquad 1-\cos\vartheta = h_3\frac{\lambda}{a}, \qquad \text{respectivement} \qquad 1-\cos\vartheta = \frac{s}{\sqrt{3}}\,\frac{\lambda}{a}.$$

Pour la même valeur de $\frac{\lambda}{a}$ l'angle ϑ, et par conséquent aussi le chemin parcouru dans le cristal par le rayon dévié, sont donc d'autant plus grands que h_3, respectivement s, est plus grand. L'absorption a donc une influence plus grande sur la courbe II que sur I, plus grande sur III que sur II, etc.; il en résulte que pour des valeurs égales de l'abscisse, les ordonnées de la courbe II sont plus petites que celles de I, etc.

On peut cependant montrer que quelques points *s'écartent d'une manière frappante* de l'allure régulière de notre distribution de l'intensité spectrale. Ce sont dans la figure 1 le point 842 et particulièrement 802; ce dernier se trouve tout près du maximum d'intensité et devrait donc avoir une intensité réellement plus élevée; dans la figure 3, le point $2\bar{1}\bar{4}$, correspondant à $s = 2$, est remarquablement faible, malgré qu'il soit situé près du maximum d'intensité et que, d'après la mesure de l'absorption, nous nous attendrions à le voir plus haut, comme les points de la courbe située au-dessus et correspondant à $s = 4$.

Nous constatons ensuite uniquement que tous ces points appartiennent à des numéros d'ordre dont la somme s est de la forme

$$s \equiv 2 \pmod 4.$$

Nous trouverons une explication tout à fait satisfaisante de ces cas d'exception dans la structure de la blende, telle qu'elle a été donnée par M. Bragg.

J'ai maintenant à indiquer brièvement d'après quelles considérations peut se faire le choix des longueurs d'onde théoriquement possibles ou de leurs numéros d'ordre correspondants h_1, h_2, h_3

1. *Les limites du spectre.* — En nous appuyant sur nos figures, donc, *a posteriori*, nous admettrons que le rayonnement primaire ne contient que les longueurs d'onde pour lesquelles

$$(5) \qquad 18 \leq \frac{2a}{\lambda} \leq 60.$$

En réalité, évidemment, la limite ne sera bien tranchée ni du côté des petites longueurs d'onde (60), ni du côté des grandes (18). Il y a donc un peu d'arbitraire dans l'admission de valeurs numériques déterminées pour ces limites. Nous prendrons comme exemple l'épreuve quaternaire et notamment les points d'interférence de cette épreuve pour lesquels $h_3 = 1$. En vertu de (1) on tire de (5) pour ces points :

$$(6) \qquad 18 \leq S \leq 60 \quad \text{ou} \quad 17 \leq h_1^2 + h_2^2 \leq 59.$$

2. *Le mouvement thermique des atomes.* — Celui-ci produit, d'après Debye[1], un affaiblissement des taches d'interférence dans le rapport e^{-M}, où, pour des températures élevées ($T > \Theta$) et pour le système régulier [voir aussi (3)] :

$$(7) \qquad M = \frac{6Nh^2}{\mu k \lambda^2} \frac{T}{\Theta^2} (1 - \cos\vartheta) = \frac{3Nh^2}{\mu k a^2} \frac{T}{\Theta^2} S.$$

N = nombre de Loschmidt par molécule;
μ = poids moléculaire;
Θ = température caractéristique;
h, k = constantes du rayonnement.

L'influence du mouvement thermique est donc en réalité déterminée par la grandeur $S = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$, de telle sorte que des points d'interférence à S trop élevé sont éteints par le mouvement thermique.

Nous supposerons aussi que la limite tracée par le mouvement thermique est nette, alors qu'il est évident qu'on aura en réalité une transition continue entre les points qui ne sont pas du tout affaiblis par le mouvement thermique et ceux qui sont complètement éteints. Pour la blende nous choisirons

$$(8) \qquad S \leq 100.$$

---

[1] *Ann. d. Phys.*, t. XLV, 1914, p. 49.

Cela signifie que, si nous estimons le Θ pour la blende à 200°, le facteur d'affaiblissement e^{-M} ne sera pas plus petit que $\frac{1}{5}$.

Dans notre exemple, où $h_3 = 1$ pour l'épreuve quaternaire, la condition (8) n'intervient pas, puisqu'elle est remplacée par la condition plus restrictive $S \geq 60$, contenue dans (6). Par contre, dans le cas où $h_3 = 2$, ou $h_3 = 3$, c'est la condition (8) qui est la plus restrictive, puisque de (5) et (1) on déduit comme limite inférieure du spectre $S \geq 120$, ou $S \geq 180$ respectivement.

3. *Le réseau des atomes de zinc.* — Dans sa première publication, Laue fait remarquer entre autres l'absence des points 493 et 251, dont les longueurs d'onde sont représentées dans d'autres points. Leurs numéros d'ordre sont un mélange de nombres pairs et impairs.

Or, d'après MM. Bragg, le réseau des atomes Zn, dans Zn S, est un *réseau cubique à « faces centrées »*, dans lequel chaque coin de chaque cube et chaque milieu de face sont occupés par un atome Zn. Dans ce réseau il ne peut apparaître que des taches d'interférence dont les numéros d'ordre sont ou bien tous pairs, ou bien tous impairs (la preuve est analogue à celle qui sera donnée plus loin sous 5).

Dans notre exemple il faut donc, comme $h_3 = 1$, que h_2 et h_1 aussi soient impairs. La condition (6) ne peut donc être satisfaite que par les six couples suivants de valeurs de h_2 et h_1 :

$$h_2 = 1, \quad h_1 = 5 \text{ ou } 7,$$
$$h_2 = 3, \quad h_1 = 3 \text{ ou } 5 \text{ ou } 7,$$
$$h_2 = 5, \quad h_1 = 5.$$

Ce sont là les six points qui sont représentés sur la courbe I (*fig.* 1). Le cas $h_2 = 7$, $h_1 = 1$ a été laissé de côté, parce qu'il donne le même point que le cas $h_2 = 1$, $h_1 = 7$, considéré dans la première ligne.

4. *Grandeur limitée de la plaque.* — Il faut encore ajouter la condition simple que dans la disposition des expériences primitives la grandeur de la plaque ne permettait pas de fixer des points pour lesquels $\mathfrak{Z} > \frac{7}{4}$. Or, il résulte des équations (4) et (1) que dans

le cas de l'épreuve quaternaire

$$1 - \cos\vartheta = \frac{2h_1^2}{S},$$

de sorte que $\vartheta = \frac{\pi}{4}$ donne

$$(9) \qquad \frac{S}{h_1^2} \geq 7.$$

Nous combinons cette condition avec (8) pour prouver qu'à $h_1 > 3$ ne correspondent pas de points d'interférence, de sorte que dans la figure 1 seules les courbes I, II et III pouvaient être dessinées. En effet, avec $h_1 = 4$, (9) donne déjà $S \geq 112$, ce qui est en contradiction avec (8).

8. *Le réseau des atomes de soufre.* — Dans ZnS, d'après MM. Bragg, le réseau des atomes S est tout comme celui des atomes Zn un réseau cubique à faces centrées, lequel est déplacé par rapport à celui des atomes Zn d'un quart de la diagonale du cube, — tout comme dans leur modèle ingénieux du diamant, où les deux réseaux sont constitués par des atomes C. Si d'une façon générale le second réseau est déplacé par rapport au premier de ξ, η, ζ, il vient s'ajouter à l'amplitude du rayon dévié, calculée pour le premier réseau, le facteur (que nous indiquerons par Ψ dans le sens de Laue) :

$$\Psi = \left| 1 - A\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}[\xi(\alpha-\alpha_0)+\eta(\beta-\beta_0)+\zeta(\gamma-\gamma_0)]} \right|,$$

où α, β, γ, ou bien α_0, β_0, γ_0 sont les cosinus directeurs du rayon dévié, ou bien du rayon primaire. Entre ces cosinus directeurs existent les relations fondamentales de la théorie de Laue :

$$\alpha - \alpha_0 = h_1\frac{\lambda}{a}, \qquad \beta - \beta_0 = h_2\frac{\lambda}{a}, \qquad \gamma - \gamma_0 = h_3\frac{\lambda}{a}.$$

On a donc aussi

$$(10) \qquad \Psi = \left| 1 - A\, e^{\frac{2\pi i}{a}(h_1\xi+h_2\eta+h_3\zeta)} \right|.$$

Le facteur A mesure le pouvoir réflecteur (ou pouvoir diffusif) des atomes du second réseau, relativement à celui du premier. Pour le diamant (deux réseaux identiques d'atomes C) on aurait

$$A = 1, \qquad \xi = \eta = \zeta = \frac{a}{4}.$$

donc, d'après (10),

$$\Psi^2 = \left| 1 + e^{\frac{\pi i}{2}(h_1+h_2+h_3)} \right|^2 = 4\cos^2\frac{\pi s}{4}.$$

Ici on a donc, comme M. P. Ewald l'a fait remarquer le premier :

pour	$s \equiv 0 \pmod 4$,	$\Psi^2 = 4$,
»	$s \equiv 1$ »	$\Psi^2 = 2$,
»	$s \equiv 2$ »	$\Psi^2 = 0$,
»	$s \equiv 3$ »	$\Psi^2 = 2$.

Pour une même situation des deux réseaux on a $A > 1$ dans Zn S, parce que le pouvoir réflecteur des atomes S est plus petit que celui des atomes Zn. Dans le cas où $s \equiv 2 \pmod 4$, on n'aura donc pas une extinction totale, et dans le cas $s \equiv 0 \pmod 4$, on n'aura pas un renforcement complet. Dans tous les cas, les deux effets se font fortement sentir ici aussi : dans les figures 1 et 3, les points 802 et $24\bar{4}$, pour lesquels $s \equiv 2 \pmod 4$, ont notamment, comme on l'a vu, une intensité trop faible. D'autre part, les points de la figure 3 réunis en une courbe, pour lesquels $s \equiv 0 \pmod 4$, sont relativement trop élevés. Si l'on réduit cette courbe à peu près dans le rapport 3 : 4, pour la rendre comparable aux courbes de la figure 2 (avec $A = 1$, diamant, on aurait à effectuer, d'après les valeurs données pour Ψ^2, une réduction dans le rapport 1 : 2), on trouve qu'elle s'accorde bien comme courbe IV avec les courbes de la figure 2. A vrai dire, une réduction semblable devrait être apportée aussi à la courbe II de la figure 1.

Deux remarques encore pour finir :

a. Axes polaires de la blende. — La structure de la blende, donnée par MM. Bragg, fait prévoir une pyro-électricité. En effet, à cause de l'alternance de Zn et S, les deux extrémités des axes ternaires sont différentes.

b. Grandeur absolue de la longueur d'onde au maximum de la distribution d'énergie. — Chaque cube a^3 dans le modèle de Bragg contenant 4 atomes Zn et 4 atomes S, on déduit du poids spécifique et du poids moléculaire de Zn S, au lieu de la valeur $a = 3{,}38.10^{-8}$ calculée par Laue,

$$a = \sqrt[3]{4} \times 3{,}38.10^{-8} = 5{,}36.10^{-8}.$$

Comme nous avons trouvé pour le maximum spectral

$$\frac{a}{\lambda} = 18,$$

il vient

$$\lambda = 3.10^{-9}.$$

D'après la théorie des quanta, il existe entre la longueur d'onde et la tension V du tube de Röntgen la relation

$$(11) \qquad V\lambda = \frac{hc}{e},$$

que nous appliquerons ici spécialement à la longueur d'onde correspondant à l'intensité maximum : $\lambda = 3.10^{-9}$. On déduit de (11)

$$V = 40\,000 \text{ volts},$$

ce qui était effectivement la tension moyenne dans les tubes des épreuves primitives (mesurée au moyen d'un micromètre à étincelles dans le cas d'un tube de dureté analogue, excité par une machine à influence).

(Addition faite lors de la correction) : Cette relation numérique avec la théorie des quanta est très incertaine pour la raison suivante : nos figures ne donnent évidemment pas le spectre des rayons de Röntgen ni dans le tube ni au moment où ils frappent le cristal, mais le spectre à l'endroit de la plaque photographique, donc après que les rayons ont traversé la plaque cristalline. Or, l'expérience a appris que dans ZnS l'absorption est très considérable, en particulier dans la partie des grandes longueurs d'onde du spectre. Le maximum du spectre primaire est donc très probablement déplacé par l'absorption vers les longueurs d'onde plus courtes et correspond en réalité à une longueur d'onde $\lambda > 3.10^{-9}$. Pour faire la comparaison, des épreuves sont faites avec le diamant (absorption beaucoup plus faible).

M. P. Ewald a étendu le traitement qui vient d'être communiqué ici avec le meilleur résultat aux autres épreuves faites avec ZnS (ternaires et asymétriques), et il fera à ce sujet une communication dans les *Annalen der Physik*. Dans ces mêmes *Annalen* seront apportées à nos courbes spectrales les modifications qui sont néces-

saires, conformément à une remarque importante de M. H.-A. Lorentz[1].

Le professeur LAUE demande pourquoi M. le professeur Sommerfeld a choisi précisément le nombre 100 pour l'influence thermique.

M. SOMMERFELD. — Le nombre 100 pour l'influence de la chaleur est évidemment un peu arbitraire et a été choisi *a posteriori*, de même que les nombres pour les limites du spectre : dans tous les cas, en effet, nous avons affaire, non à des limites nettes, mais à des transitions graduelles. D'ailleurs, le nombre 100 ne s'applique pas aux deux courbes I, mais est remplacé dans ce cas par le nombre plus petit correspondant à la limite du spectre aux courtes longueurs d'onde, de sorte que, si nous remplacions par exemple 100 par 200, de nouveaux points ne viendraient pas se placer sur ces courbes, mais seulement sur les courbes d'ordre plus élevé.

M. LINDEMANN. — Conformément à toute théorie basée sur la mécanique ordinaire, la fréquence d'un électron à la distance r du centre d'attraction serait proportionnelle à $\frac{1}{r^{\frac{3}{2}}}$. D'après les lois élémentaires de l'électrostatique l'énergie nécessaire pour éloigner l'électron jusqu'à l'infini serait $\frac{e^2}{r}$. Nous ne pouvons donc poser $h\nu = \text{const.}\,\frac{h}{r^{\frac{3}{2}}} = \frac{e^2}{r}$ que pour un seul r déterminé et par conséquent pour un seul ν, correspondant, comme on le voit aisément, à la fréquence de la lumière violette. Les vitesses des électrons de l'effet photo-électrique ne sont pas encore déterminées avec une exactitude suffisante pour nous permettre de dire si l'énergie est proportionnelle à $\frac{1}{r^{\frac{3}{2}}}$ ou à $\frac{1}{r}$, car même pour la lumière ultraviolette de longueur d'onde de $200^{\mu\mu}$ la différence n'est que de 20 pour 100. Puisque le professeur Sommerfeld et le professeur Bragg ont montré que l'énergie est égale à $h\nu$ dans le cas des rayons X, nous sommes peut-être en droit de poser $h\nu = \frac{e^2}{2r}$, l'énergie cinétique. La formule $\nu = \frac{e^2}{2rh}$ donne la fréquence de l'effet photo-électrique sélectif avec une remarquable exactitude dans le cas de Rb, K, Na, Li, si nous posons r égal au rayon de l'atome.

[1] *Cf.* DEBYE, *Ann. d. Phys.*, t. XLIII, 1914, p. 90.

M. Rutherford. — Le professeur Bragg nous a expliqué comment la méthode de réflexion sélective peut être employée pour analyser les fréquences des rayons Röntgen émis par différentes anticathodes. Il est du plus grand intérêt, sous ce rapport, de considérer jusqu'à quel point les résultats obtenus avec les rayons X sont applicables à l'étude des rayons γ des corps radioactifs. Je voudrais en tout premier lieu donner un résumé succinct du travail qui a été fait dans l'analyse de la nature des rayons β et γ émis par les substances radioactives, car il n'y a pas de doute que les émissions d'énergie sous ces deux formes ne soient en relation étroite. La répartition des vitesses des rayons β émis par les substances radioactives a fait récemment l'objet de recherches détaillées. Hahn, v. Baeyer et Mlle Meitner ont les premiers attiré l'attention sur le fait remarquable, que le rayonnement β de diverses substances radioactives se compose d'un certain nombre de groupes de rayons β, dont chacun est expulsé avec une vitesse déterminée et caractéristique. Cela a été montré en examinant par la méthode photographique la déviation d'un faisceau de rayons dans le champ magnétique, dans le cas où l'on observait sur la plaque un véritable spectre. Cette étude fut étendue au cas de produits du radium par Danysz, qui, en prenant comme source une grande quantité d'émanation dans un tube à parois minces, prouva que le rayonnement β du radium B et du radium C est très complexe et se compose d'environ 30 groupes homogènes.

En collaboration avec M. H. Robinson, j'ai récemment examiné la même question et j'ai déterminé séparément les groupes de rayons β émis par le radium B et le radium C. Cinquante groupes au moins furent observés dans le dernier cas et il y avait en outre un grand nombre de raies faibles, qui ne furent pas notées. Pour expliquer cette remarquable émission de groupes homogènes, j'ai émis l'idée que la particule β, en s'échappant de l'atome, passe à travers une ou plusieurs régions où les systèmes électroniques sont mis à vibrer de façons déterminées, de sorte que de l'énergie est soustraite au rayon β par multiples déterminés de l'énergie nécessaire pour exciter ce rayonnement. D'après cela, le grand nombre de groupes de rayons homogènes émis ne provient pas d'un seul atome, mais est un effet statistique auquel collaborent un

grand nombre d'atomes, dont chacun fournit un ou plusieurs groupes de rayons β, dépendant du système mis en vibration. Conformément à cette manière de voir, les radiations excitées pendant le départ de la particule β furent considérées comme étant les radiations γ de corps radioactifs et il serait à présumer que celles-ci correspondent à un ou plusieurs des types de radiations caractéristiques, dont Barkla a montré qu'elles sont excitées par des rayons X frappant la matière.

Dans le but de vérifier ce point, des expériences ont été faites par M. H. Richardson et par moi-même, où nous avons examiné par une méthode spéciale la nature des radiations γ émises par un grand nombre de produits radioactifs. Une étude approfondie a appris que les radiations γ peuvent être décomposées en un certain nombre de constituants séparés, à pouvoirs pénétrants différents, et dont chacun est absorbé conformément à une loi exponentielle par un élément léger comme l'aluminium. Ainsi, par exemple, nous avons montré que le radium B émet trois types distincts de rayons γ, pour lesquels les coefficients d'absorption μ dans l'aluminium sont 230, 40 et 0,51. D'autre part, le radium C émet, à ce qu'il paraît, un seul type de rayonnement pénétrant, pour lequel $\mu = 0,115$. Des résultats d'un caractère analogue ont été obtenus par l'analyse d'un grand nombre d'autres produits à rayons γ. Notons que les radiations du radium B, $\mu = 230$ et $\mu = 40$, sont plus molles que les rayons X ordinaires émis par un tube de Röntgen. La radiation $\mu = 0,51$ a à peu près le pouvoir pénétrant le plus élevé que l'on puisse obtenir avec un tube à rayons X, lorsqu'on y applique une différence du potentiel d'environ 100 000 volts. La radiation du radium C, $\mu = 0,115$, est probablement plus pénétrante que celles qu'on peut produire commodément avec un tube à rayons X. Il semble que la radiation $\mu = 40$ du radium B correspond à la radiation caractéristique de la série L d'un élément ayant ce poids atomique, et les rayons du radium C correspondent par leur pouvoir pénétrant à ce qu'on pourrait prévoir pour la série K de cet élément. Les homologues des radiations $\mu = 230$ et $\mu = 0,51$ émises par le radium B, qu'on devrait obtenir en faisant tomber des rayons X sur des éléments lourds, n'ont pas encore été observés jusqu'ici.

Barkla et d'autres ont démontré que les radiations caractéris-

tiques des éléments sont absorbées suivant une loi exponentielle par des éléments à faible poids atomique comme l'aluminium, et généralement on les a considérées comme homogènes.

D'un autre côté, l'analyse des rayons X obtenus au moyen d'une anticathode en platine, faite par Bragg et Darwin, indique que ce rayonnement consiste non en ondes d'une seule espèce, mais en un groupe d'ondes de fréquences différentes. Il est prouvé à l'évidence que les groupes de rayons ainsi examinés doivent être classés dans le rayonnement de la série L du platine. Pour contrôler la théorie de la relation entre les rayons β et γ de substances radioactives, que j'ai esquissée, il est de toute importance de savoir si les divers types de rayons fournis par les produits à rayons γ sont homogènes ou sont constitués d'un groupe de rayons à fréquences déterminées. Dans ce but, M. le Dr Andrade et moi nous avons récemment entrepris des expériences pour analyser par la méthode de réflexion la constitution de chaque groupe de rayons γ émis par le radium B et le radium C. Un étroit tube de verre à minces parois, contenant 100 millicuries d'émanation de radium, servit de source. Dans un pareil cas, le rayonnement γ provient de produits de l'émanation du radium B et du radium C. Les rayons tombaient sur un cristal de sel gemme et les rayons réfléchis frappaient une plaque photographique. Des précautions convenables furent prises pour réduire à un minimum l'effet sur la plaque photographique dû aux rayons β primaires et aux rayons β excités par les rayons γ. Des dispositions furent d'abord prises pour examiner la constitution du rayonnement $\mu = 40$. Le calcul avait appris que cette radiation présenterait une réflexion sélective pour un angle d'incidence d'environ 9°. Sous cet angle on observa sur la plaque photographique un groupe de fines raies correspondant à des angles de réflexion compris entre 8° et 10°, indiquant ainsi que ce rayonnement $\mu = 40$ est de nature complexe. Ces résultats expérimentaux ne sont que préliminaires, et des expériences sont en voie d'exécution pour examiner en détail, par cette méthode, la nature du rayonnement γ des produits du radium. Nous espérons trouver par cette méthode les modes de vibration fondamentaux de ces atomes lourds et obtenir des données pour expliquer la distribution des groupes de rayons β des substances radioactives.

M. Wood. — Une vibration moléculaire des couches dans les cristaux du professeur Bragg affaiblirait les spectres d'ordre supérieur au premier, à en juger d'après l'analogie en optique, où les spectres d'ordre supérieur au premier disparaissent, lorsque les bords des éléments opaques du réseau de diffraction sont rendus partiellement transparents (dégradés). Cela fut observé expérimentalement par A.-B. Porter. Si des expériences à haute température sont nécessaires aussi bien que des expériences à basse température, il n'est peut-être pas inutile de rappeler que les beaux cristaux d'oxyde de magnésium obtenus par le Dr Fritsch dans le fourneau électrique peuvent être chauffés sans difficulté jusqu'à la température de la flamme oxhydrique.

M. Einstein. — Dans le cas de réactions radioactives, on pourrait appliquer l'hypothèse des quanta pour essayer d'établir le bilan de l'énergie. Dans le cas où, dans la désagrégation radioactive, il ne se présente qu'une seule particule β et des rayons γ (monochromatiques), on pourrait par exemple s'attendre à trouver ce qui suit. Soient $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ les énergies cinétiques des rayons β ayant des vitesses différentes; $\nu_1, \ldots, \nu_2, \ldots$ les fréquences des rayons γ; alors les divers rayons β et γ pourront être associés les uns aux autres de telle façon que

$$E_n + h\nu_n = \text{énergie de transformation radioactive},$$

donc la même somme pour toutes les valeurs de n.

M. Rutherford (réponse à des questions du professeur Einstein). — La théorie générale de la relation entre rayons β et γ, que j'ai mise en avant, suppose implicitement que les différences d'énergie entre les groupes de rayons β dépendent du système mis en vibration. Si l'on fait usage de l'hypothèse des quanta, on peut prévoir que les relations sont du type indiqué par le professeur Einstein. C'est pour cette raison que je suis désireux de déterminer par les nouvelles méthodes la constitution et les fréquences des types de rayons γ émis par les corps radioactifs; car, sans de pareilles données, il est difficile de faire une comparaison entre la théorie et l'expérience.

M. NERNST. — Qu'il me soit permis, vu l'extraordinaire importance des résultats de MM. Bragg pour la physique moléculaire des corps solides, d'essayer de résumer ici l'état de la question.

Ainsi qu'il vient d'être dit, il serait certainement possible, *a priori*, que le rôle des boules noires dans le modèle du diamant de MM. Bragg fût rempli par un conglomérat de n atomes C; mais alors, dans les autres modèles, il devrait y avoir aussi chaque fois n atomes au lieu d'un seul. Or, outre que cela est fort peu probable, il me semble que de nouveau la chaleur spécifique donne ici des renseignements, comme c'était d'ailleurs le cas dans les recherches classiques de Kundt et Warburg. Pour le diamant, la variation de la chaleur atomique est notamment, comme Lindemann et moi l'avons montré, celle d'un corps monoatomique. Nous ne devons donc pas admettre que dans les modèles de MM. Bragg les divers points doivent être remplacés par des agrégats d'atomes.

Quant à la conception que les molécules se résolvent en leurs atomes séparés, une scission en ions électrolytiques (jusqu'à un certain point analogue à la dissociation électrolytique) n'a rien de surprenant en soi, mais il me semble qu'il est fort important qu'une pareille décomposition paraisse déjà prouvée avec certitude, alors que nous aurions pu jusqu'ici nous contenter de l'idée que par exemple des molécules K Cl se trouvent aux nœuds du réseau et que les rayons restants doivent leur origine à une vibration interne de la molécule.

Mais pour la glace, par exemple, nous ne pouvons pas admettre une décomposition en atomes d'oxygène et d'hydrogène; d'après la chaleur spécifique, l'élément constitutif du cristal serait la molécule $(H^2O)^2$. Nous pouvons admettre aussi que dans le modèle de $CaCO^3$ de MM. Bragg les trois atomes d'oxygène, qui sont groupés autour de l'atome de carbone, sont plus rapprochés de ce dernier que de l'atome de calcium; de cette façon $\overset{+}{\mathrm{Ca}}$ et $\overset{=}{\mathrm{CO}^3}$ vibreront, aux basses températures, à peu près comme des systèmes solides, et ce n'est qu'aux températures élevées que les atomes séparés vibreront les uns par rapport aux autres.

C'est avec la plus grande impatience que nous attendons de nouvelles recherches concernant la glace, le graphite, les composés organiques, etc. Je voudrais seulement demander encore à

MM. Bragg, si dans le modèle du soufre la molécule S^8, caractéristique pour ce corps, joue un rôle.

M. Bragg. — Les atomes du groupe CO^3 sont certainement plus rapprochés les uns des autres qu'ils ne le sont de l'atome Ca. Les vraies distances sont données dans un travail de W. Lawrence Bragg, qui paraîtra prochainement dans les *Proceedings of the Royal Society*. Pour le moment la méthode de la réflexion ne donne aucun renseignement au sujet de la question si le groupe CO^3 se comporte comme un système solide.

Comme il y a dans le cas du soufre 8 réseaux qui s'entre-pénètrent, les atomes peuvent certainement être partagés en groupes contenant chacun un atome de chaque réseau et composés par conséquent de 8 atomes. Seulement, le groupement peut se faire d'un grand nombre de façons.

LA

RELATION ENTRE LA STRUCTURE CRISTALLINE

ET LA

CONSTITUTION CHIMIQUE

Par MM. W. BARLOW et W.-J. POPE.

---

1. La détermination de la relation qui existe entre la structure cristalline et la constitution chimique peut se faire dans deux directions d'examen principales : (*a*) la recherche de la façon dont se disposent les parties géométriquement possibles des cristaux et (*b*) la recherche de la nature des parties qui doivent se grouper et des forces atomiques qui produisent ce groupement.

La classification ainsi donnée du sujet convient particulièrement bien pour le moment, parce que l'étude (*a*) a été faite complètement, alors que les questions contenues dans (*b*) ont paru excessivement obscures jusqu'à ces dernières années et ne se sont montrées susceptibles d'être traitées d'une façon compréhensible que tout récemment.

La communication suivante s'occupera du second genre de recherches (*b*), mais qu'il nous soit permis de donner aussi un court exposé de la solution du problème géométrique (*a*).

2. L'étude de la structure cristalline, tant sous son aspect expérimental qu'au point de vue théorique, dans le courant du siècle dernier, a conduit à la conclusion que l'ensemble des propriétés physiques, géométriques et mécaniques des solides cristallins est en harmonie avec la définition géométrique suivante. Un simple individu cristallin est un édifice homogène, c'est-à-dire un édifice dont les parties sont répétées uniformément à travers toute la masse, de sorte que, si l'on fait abstraction des limites, des points

correspondants ont partout le même entourage. L'accord entre cette conception et les faits est si parfait qu'il prouve de façon certaine que la différence caractéristique entre les solides cristallins et d'autres corps est cette homogénéité de structure des individus qui les composent. De ce principe de l'homogénéité de la structure on peut immédiatement déduire toutes les diverses formes sous lesquelles a été établie la loi fondamentale, empiriquement observée, de la cristallographie, telles que la loi de zones, la loi des indices rationnels, etc., et l'on peut conclure que le trait distinctif de la régularité externe de la forme, prise par un individu cristallin, est lié à la classe de structure homogène auquel il appartient.

L'examen des modes d'homogénéité de structure possibles est, comme nous venons de le dire, terminé; nos connaissances relatives à cette partie de notre sujet ont été obtenues par les trois étapes suivantes:

a. Bravais (1850) détermina les diverses manières dont on peut distribuer uniformément à travers l'espace illimité des polyèdres identiquement semblables, de façon que chacun d'eux soit entouré du reste de l'assemblage d'une manière semblable et avec la même orientation. Cette dernière condition implique la propriété qu'une translation linéaire de tout l'assemblage, sur une longueur et dans une direction qui sont celles d'une droite joignant les centres de deux quelconques des polyèdres, produise la coïncidence de l'assemblage après le déplacement avec l'assemblage, tel qu'il était avant; les centres de ces corps forment par conséquent un treillis parallélépipédique ou, comme on l'appelle, un réseau à trois dimensions. Bravais montra qu'il existe 14 espèces de pareils réseaux et que par leur symétrie ils correspondent aux sept grands systèmes cristallins. Comme exemple d'un assemblage réticulaire de Bravais nous citerons la disposition des sommets de cubes résultant d'un partage de l'espace en cubes égaux par trois systèmes de plans parallèles et équidistants, les trois systèmes étant identiquement semblables et chacun étant perpendiculaire aux deux autres.

b. Sohncke (1879) a déterminé toutes les espèces d'arrangement uniforme possibles, que l'on obtient en étendant la définition de

Bravais, la modification consistant à abandonner la condition que les entourages semblables des unités doivent avoir identiquement la même orientation. Ce changement de définition fait disparaître la nécessité d'attribuer une symétrie cristalline axiale à l'unité elle-même; d'après cela, toute unité de Bravais symétrique peut être géométriquement décomposée en des unités plus petites, identiquement similaires, privées de symétrie axiale. En employant des points au lieu des unités polyédriques de Bravais, et rendant les premiers aussi nombreux que les mouvements de coïncidences, axiaux et translationnels, du système considéré, Sohncke a fait que les mouvements de coïncidence de ses systèmes de points exprimaient toutes les façons dont les parties peuvent se répéter identiquement. On a distingué ainsi soixante-cinq types d'arrangement homogène, connus sous le nom de « systèmes de Sohncke »; outre les espèces de symétrie cristalline présentées par les réseaux tridimensionaux de Bravais, composés de simples points, les systèmes de Sohncke donnent des types qui par leur symétrie correspondent à la plupart des classes cristallines restantes des 32 dans lesquelles se subdivisent les sept grands systèmes cristallins. Un exemple d'un système de Sohncke peut être déduit, comme illustration, du réseau de Bravais décrit sous (*a*). Dans ce réseau, chaque point appartient en commun à huit cubes et à douze faces de cube, chacune des dernières étant commune à deux cubes. Remplacez chaque point par un agrégat de 12 points, dont chacun est situé sur une des diagonales de face de cube tracées à partir du point original et tous placés à la même distance de ce dernier. Répétez cette opération à travers tout le système jusqu'à ce que chaque point du réseau soit remplacé d'une façon semblable et symétrique par un agrégat de 12. L'assemblage construit par cette répétition symétrique à travers l'espace est un système de Sohncke, composé de 12 réseaux enchevêtrés, qui sont amenés en coïncidence les uns avec les autres par une simple rotation axiale; tous les points sont reliés de la même façon à tout l'assemblage illimité.

c. On constata ensuite que les mouvements de coïncidence d'un système de Sohncke ne représentent qu'une répétition identiquement semblable de parties et font dépendre la ressemblance

énantiomorphe (ou ressemblance d'image spéculaire) de parties de l'expression de quelque condition additionnelle. La règle employée par Bravais, dans le but de rendre compte des types de symétrie cristalline observés, mais qui ne sont représentés par aucun des 14 types de réseaux composés de simples points, consistait à attribuer une symétrie appropriée aux unités polyédriques employées à la place des points, de façon à imposer une symétrie moindre au réseau considéré. Cette méthode ne fournit qu'une solution partielle du problème, mais une extension tout à fait générale et adéquate de la définition d'homogénéité de structure fut obtenue par une nouvelle modification de la condition d'entourage semblable. On a vu que deux points dans un assemblage sont entourés d'une façon semblable, mais non pas identique, lorsque l'arrangement de l'assemblage illimité autour d'un des points est l'image par réflexion de l'arrangement autour de l'autre; et aussi que des opérations de coïncidence sur des centres de symétrie ou des plans de symétrie remplissent alors la fonction remplie dans les systèmes de Sohncke par les mouvements de coïncidence et qu'elles expriment les relations entre points semblables qui sont reliés d'une façon énantiomorphe au reste de l'assemblage. Fedoroff, Schönflies et Barlow ont étudié indépendamment les uns des autres cette conception élargie de similitude d'entourage et démontré que l'admission d'opérations de coïncidence reliant des points semblables, dont les entourages présentent une similitude d'images par réflexion, conduit à distinguer beaucoup plus de types de symétrie; or, les derniers fournissent des représentants des trente-deux classes de symétrie cristalline. Le nombre total de types d'arrangement symétrique rendus possibles par cette nouvelle extension de la définition est de 230, et ceux-ci sont représentés par les 230 types de systèmes de points.

Comme illustration de cette méthode de dérivation plus large, on peut effectuer l'opération suivante sur le système de Sohncke décrit ci-dessus. Déplacez chaque point dans un groupe de 12 à partir de la face de cube dans laquelle il se trouve, les douze points étant déplacés de façon similaire, symétriquement et dans la direction correspondante, vers des points à l'intérieur des cubes; cette opération peut être effectuée de telle façon que le groupe résultant de 12 points n'est plus identique avec son image par réflexion. Traitez un groupe adjacent de la même façon, mais en

rendant l'arrangement identique à l'image par réflexion du premier et répétez ces opérations symétriquement et alternativement à travers tout l'espace jusqu'à ce que tous les systèmes de 12 points originaux aient été déplacés de la façon appropriée. On engendre ainsi un des 230 systèmes de points : il consiste en un réseau de Bravais dans lequel chaque point est remplacé par un système semblable de 12 points, de forme énantiomorphe, disposé autour de la position originale du point ; une moitié des groupes a la configuration droite, l'autre la configuration gauche. L'assemblage peut aussi être considéré comme une interpénétration d'un système droit et d'un système gauche de Sohncke, une interpénétration, notamment, qui est déduite par une répétition par images spéculaires soit du composant droit, soit du composant gauche du système de Sohncke.

Comme aucune espèce d'opération, autre que celles qui ont été employées dans les systèmes de Sohncke et dans ceux qui en ont été déduits par répétition d'images spéculaires, ne peut former un composant d'une opération de coïncidence compatible avec l'homogénéité de structure, la première partie de l'examen concernant la structure cristalline, celle qui s'occupe du mode d'arrangement des parties, est en réalité terminée.

3. Alors que la simple hypothèse de l'homogénéité de la disposition des particules s'est montrée suffisante pour conduire à une solution pratiquement complète du problème contenu dans la détermination des types d'arrangement des particules ultimes qui sont possibles pour les cristaux eux-mêmes, il est évident qu'une nouvelle supposition est nécessaire pour coordonner ou réunir dans une représentation compréhensible les diverses relations entre la forme cristalline et la constitution chimique, dont on a fréquemment observé l'existence. Les faits compris sous les noms d'*isomorphisme* et de *morphotropie*, et l'observation que généralement une symétrie cristalline d'ordre élevé est accompagnée d'une grande simplicité de constitution moléculaire, peuvent être rappelés à ce propos. Nous verrons qu'une simple hypothèse concernant la nature des parties dont l'arrangement constitue l'édifice cristallin, non seulement suffit pour expliquer d'une façon compréhensible un grand nombre de faits observés reliant la forme cristalline et la

composition chimique, mais conduit même à une relation nouvelle et plus intime entre la forme cristalline et la constitution. Cette hypothèse, nous l'avons faite et nous en avons développé les conséquences dans une série de travaux [1]: nous en indiquerons brièvement les points principaux dans la présente Communication.

4. Nous supposons que dans une structure cristalline chaque atome agit comme un centre d'action exerçant deux influences contraires, savoir : *a*. une force répulsive, qui peut être attribuée à l'énergie cinétique des atomes; *b*. une force attractive; toutes deux sont régies, comme la gravitation, par une loi où intervient l'inverse de la distance. L'assemblage cristallin est supposé être stable comme résultat d'un équilibre établi entre les systèmes de forces émanant ainsi des atomes en présence et agissant entre eux.

On verra que dans cette hypothèse on a négligé l'influence de l'affinité chimique, comme force distincte des deux espèces de forces en question; il n'est donc tenu aucun compte des forces qui peuvent être supposées relier les atomes entre eux pour constituer des molécules chimiques. Ainsi que nous le verrons plus loin, on ne peut pas faire abstraction de cette force d'affinité, mais elle révèle son existence en modifiant l'assemblage, qui peut être construit conformément à la simple hypothèse de Boscovitch, que nous venons de rappeler; comparativement aux effets des forces répulsives et attractives qui sont supposées agir, celui de la force d'affinité paraît faible, d'après le changement qu'il introduit dans les résultats auxquels nous arrivons. L'effet des forces d'affinité qui relient les atomes entre eux dans la molécule, bien que souvent faible dans la modification qu'il apporte à la structure cristalline, peut, dans la plupart des cas, être constaté plus ou moins nettement dans les résultats développés dans les pages suivantes.

5. Pour donner une idée de l'application de l'hypothèse émise dans le paragraphe 4, il est avantageux de discuter le cas le plus simple possible, savoir celui de la structure cristalline affectée par un élément monoatomique. Dans une pareille structure cristalline

[1] *Trans. Chem. Soc.*, t. LXXXIX, 1906, p. 1675; t. XCI, 1907, p. 1150; t. XCIII, 1908, p. 1528; t. XCVII, 1910, p. 2308.

on admet que tous les atomes composants sont identiques, tant par leur nature qu'au point de vue de leur entourage; ils seront disposés conformément à l'un des 230 types de structure homogène dont il a été question ci-dessus. La nouvelle hypothèse apporte une condition restrictive consistant en ceci, que l'arrangement présenté par l'élément cristallin doit être une disposition d'équilibre de centres de forces opposées de l'espèce définie.

Voilà pourquoi il est nécessaire de déterminer quelles sont les conditions qui régissent l'arrangement d'équilibre d'un pareil système de centres, identiquement semblables, de forces attractives et répulsives. L'examen montrera que si l'on se borne à considérer l'action mutuelle d'atomes voisins, un arrangement d'équilibre s'établit lorsqu'il satisfait à la condition que, pour une densité déterminée de groupement des centres de force, les distances séparant les centres les plus rapprochés soient un maximum; cette condition est remplie par deux des réseaux de Bravais, possédant l'un la symétrie cubique, l'autre la symétrie hexagonale.

Pour montrer les propriétés géométriques de ces deux assemblages réticulaires, il est recommandable de les transformer de simples assemblages de points en modèles plus concrets et plus intuitifs. Dans ce but, les points du réseau sont remplacés par des sphères toutes égales, qui peuvent se dilater uniformément jusqu'à ce que des sphères voisines viennent en contact entre elles: les figures 1, 2 et 3 montrent des fragments des deux assemblages de sphères qui en résultent.

Les deux espèces d'arrangement de sphères ainsi obtenues seront distinguées comme assemblages cubique (*fig.* 1 et 2) et hexagonal (*fig.* 3) les plus compacts de sphères égales; elles diffèrent de tout autre arrangement en ceci, qu'elles présentent l'empilement le plus serré des sphères composantes. La condition d'équilibre dans les simples assemblages réticulaires de Bravais, savoir que pour une densité de groupement donnée des centres de force, la distance séparant les points les plus rapprochés doit être un maximum, se traduit dans les assemblages de sphères par la condition que les sphères doivent être empilées de la façon la plus compacte possible.

Si l'on permet aux sphères de ces assemblages de continuer à s'étendre, de façon à s'aplatir aux points de contact, jusqu'à remplir l'espace de polyèdres, ou, ce qui revient au même,

si l'on remplace les surfaces sphériques par des plans tangents menés en leurs points de contact, les assemblages de sphères sont transformés en des piles de dodécaèdres à faces planes, qui remplissent l'espace sans interstices. Les dodécaèdres ainsi déduits des

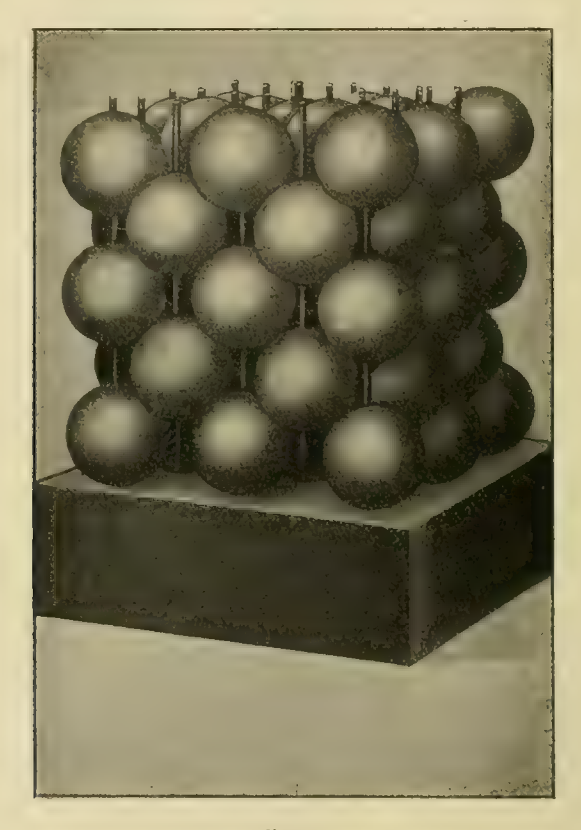


Fig. 1

assemblages cubique et hexagonal sont représentés dans les figures 4, *a* et *b*.

Chaque point de l'assemblage réticulaire de Bravais original est, par hypothèse, le centre d'un seul atome de la structure cristalline; chaque sphère de l'assemblage de sphères, déduit du réseau de la façon décrite ci-dessus, représente, pour plus de clarté, un atome dans la matière et chaque dodécaèdre dans l'amas de polyèdres obtenu en définitive est l'espace à trois dimensions

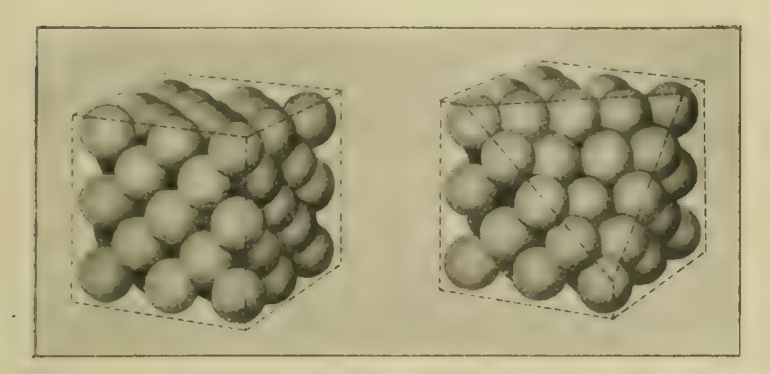


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

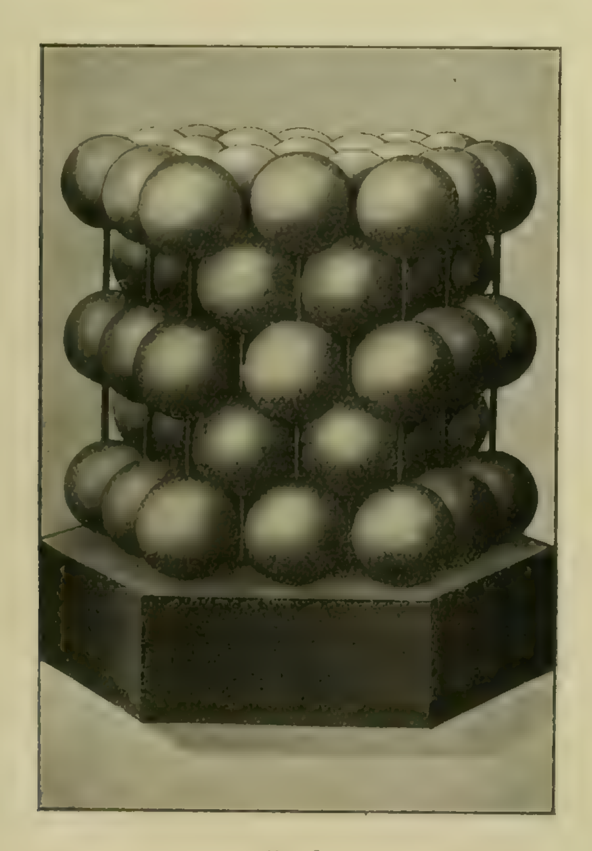


Fig. 3.

dans lequel un atome exerce une influence prédominante; on peut convenablement appeler cet espace le « domaine d'influence atomique » de cet atome.

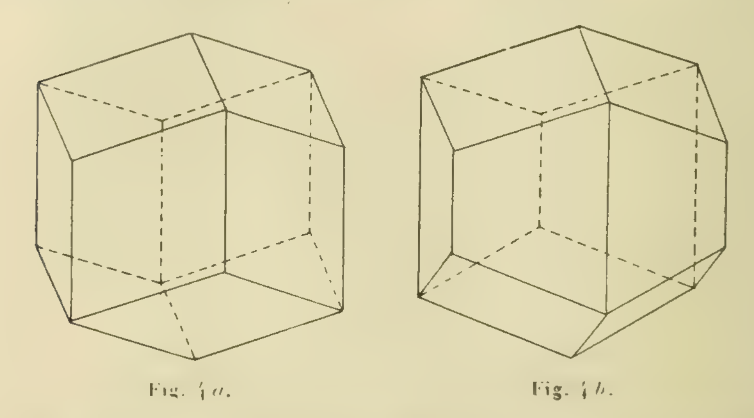


Fig. 4 *a*. Fig. 4 *b*.

Dans l'assemblage cubique homogène le plus compact de sphères

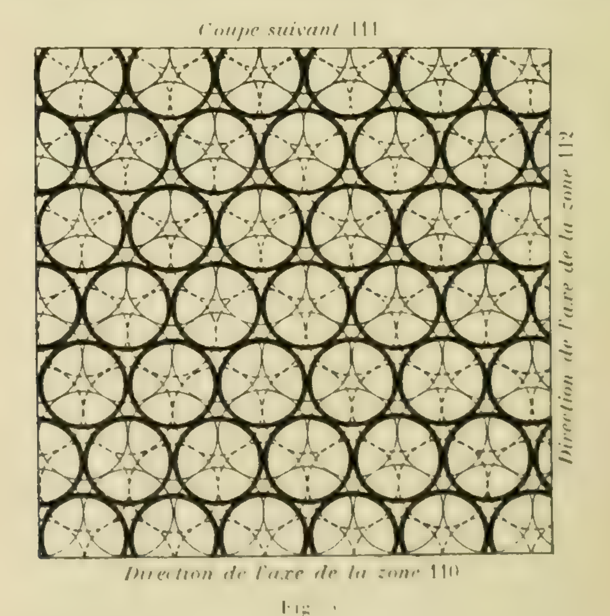


Fig. 5.

toutes égales, toutes les dimensions relatives sont définies par la symétrie; les figures 5 et 6 représentent des projections de ce

système sur la face de l'octaèdre (111) et sur celle du cube (100). La figure 5 montre que l'assemblage résulte de la superposition de couches de sphères toutes semblables, ayant trois projections différentes sur un plan perpendiculaire à un axe de symétrie ternaire; la figure 6 montre que le même assemblage peut être

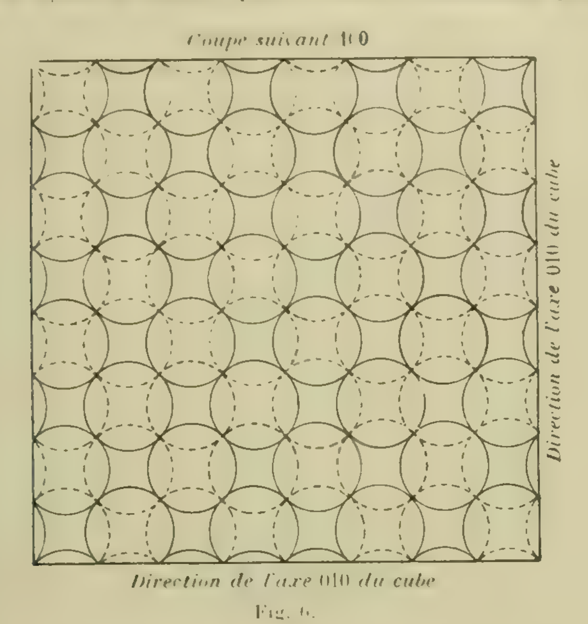


Fig. 6.

obtenu en superposant des couches toutes semblables qui se projettent de deux façons différentes sur un plan perpendiculaire à un axe de symétrie quaternaire.

La projection de l'assemblage hexagonal le plus compact sur un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie ternaire, donnée dans la figure 7, indique que l'assemblage se construit par superposition de couches toutes semblables de sphères, ne se projetant que de deux façons différentes sur un tel plan. Dans ce système les dimensions relatives ne sont pas toutes déterminées par la symétrie : on peut les définir comme le rapport de deux déplacements *a* et *c*, *a* dans le plan de la figure 7, et *c* perpendiculaire à ce plan. Si l'on considère les quatre sphères *a*, *b*, *c* et *d* (*fig.* 8) d'une couche de la figure 7 en même temps que les deux sphères *e* et *f*, placées immédiatement au-dessus et au-dessous, on constate que les déplace-

ments sont *ab* et *ef*, de telle façon que

$$a : c = ab : ef = 1 : 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1 : 1,6330.$$

Ce rapport, ou l'autre possible dans le système hexagonal, savoir

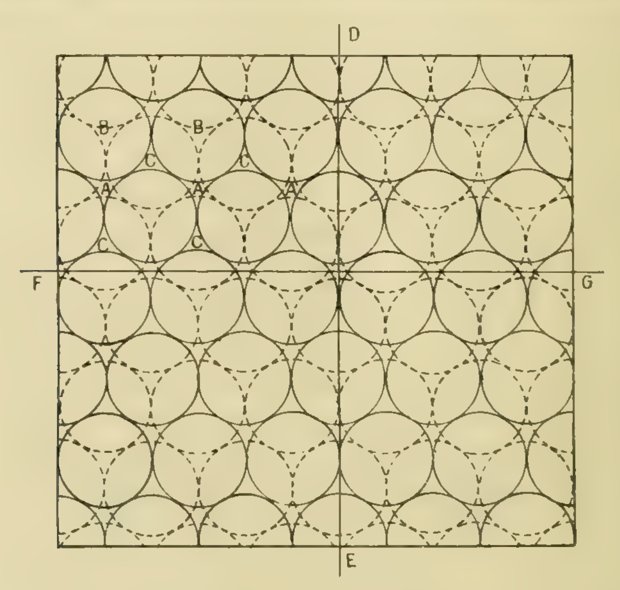


Fig. 7.

$a : c = 1 : 1,4142$ (a étant maintenant la distance du centre au milieu de ef, et c la moitié de la longueur ef), définit les dimensions

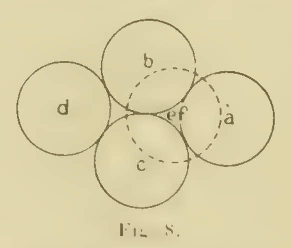


Fig. 8.

relatives de l'assemblage hexagonal le plus compact de sphères égales.

6. D'après l'argument exposé au paragraphe 5, l'hypothèse

fondamentale indique que les éléments monoatomiques doivent cristalliser dans le système cubique ou le système hexagonal et que, dans ce dernier cas, les rapports des axes observés doivent être $a : c = 1 : 1,6330$ ou $a : c = 1 : 1,4142$. Le Tableau suivant, donné par Retgers (1), fait connaître la proportion dans laquelle des substances de degrés de complexité moléculaire différents cristallisent dans les divers systèmes cristallins.

TABLEAU I.

Système.	Éléments.	Substances inorganiques dont le nombre d'atomes par molécule est 2.	3.	4.	5.	Plus de 6.	Substances organiques.
Cubique...........	50	68,5	42	5	12	5,8	2,5
Hexagonal.........	35	19,5	11	35	38	14,6	4,0
Tetragonal........	5	4,5	19	5	6	7	5,0
Orthorhombique...	5	3,0	23,5	50	36	27,3	34,0
Monoclinique......	5	4,5	3	5	6	37,3	47,5
Triclinique........	0	0	1,5	0	2	8	7,0
Nombre de cas examinés pour chaque colonne verticale.	40	67	63	20	50	673	585

Ce Tableau montre clairement qu'à mesure que la complexité moléculaire augmente, le système cristallin tend à prendre une symétrie de plus en plus basse. On y voit que la moitié des éléments examinés sont cubiques et peuvent être rapportés provisoirement à l'assemblage cubique le plus compact de sphères égales ; 35 pour 100 sont hexagonaux et leurs rapports d'axes, pour autant qu'ils ont été déterminés, sont consignés dans le Tableau suivant :

TABLEAU II.

	Rapport des axes $a : c$.	se rapprochant des valeurs
Glucinium	1 : 1,5802	1,6330
Magnesium..........	1 : 1,6242	»
Zinc................	1 : 1,8564	1,4142
Cadmium...........	1 : 1,8850	»
Arsenic.............	1 : 1,4025	»
Antimoine..........	1 : 1,3236	»
Bismuth............	1 : 1,3035	»
Tellure.............	1 : 1,3298	»

(1) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XIV, 1894, p. 1.

On voit que dans chaque cas le rapport axial observé est du même ordre que celui calculé d'après l'assemblage idéal; mais, comme les mesures goniométriques faites sur des cristaux des éléments ne sont en général qu'approchées, comme on sait, vu la difficulté de préparer des cristaux suffisamment développés, il est inutile de discuter les données d'une façon plus approfondie. C'est cependant un fait significatif que l'inspection des observations montre que les mesures faites sur des cristaux d'arsenic et de magnésium sont beaucoup plus précises que celles faites sur d'autres éléments mentionnés dans le Tableau; or, ces deux éléments sont ceux pour lesquels les rapports des axes observés s'accordent le mieux avec le rapport des déplacements calculés pour l'assemblage idéal.

7. Bien qu'il soit clair que les formes cristallines présentées par 85 pour 100 des éléments mesurés au goniomètre sont, autant que les données expérimentales permettent de faire la comparaison, d'accord avec la forme cristalline suggérée par l'hypothèse fondamentale concernant l'établissement de l'équilibre entre les forces centrales, 15 pour 100 des éléments mesurés s'écartent entièrement, à ce point de vue, des deux assemblages idéaux. Nous ferons cependant remarquer que, dans ce qui précède, l'élément a été considéré comme monoatomique et l'incontestable complexité moléculaire de plusieurs des éléments n'a pas été prise en considération. En supposant que dans un élément cristallin solide il existe des complexes moléculaires contenant plusieurs atomes, on peut rendre compte (1) de ces écarts de la symétrie cristalline élevée que devrait présenter un élément monoatomique idéal.

On constate souvent que des particularités dans la structure moléculaire sont cause de la coloration des composés organiques; à ce propos, il est intéressant de faire remarquer qu'en général les éléments cubiques et hexagonaux sont incolores, tandis que ceux qui s'écartent de la symétrie élevée caractéristique de ces systèmes sont toujours fortement colorés. C'est ainsi que le phosphore incolore est cubique, tandis que la modification rouge est orthorhombique; le diamant est cubique, tandis que le graphite noir est monoclinique. On peut donc supposer que l'écart de la simple

(1) *Trans. Chem. Soc.*, t. XCI, 1907, p. 1163.

symétrie cubique ou hexagonale dans un élément cristallin est dû à l'existence d'une agrégation moléculaire d'un type particulier. Mais, comme la molécule complexe qui serait ainsi construite est composée d'atomes tous semblables, on peut s'attendre à ce que la forme cristalline présentée dans un pareil cas ne s'écartera pas beaucoup, par ses dimensions relatives, de l'assemblage homogène cubique ou hexagonal le plus compact; par conséquent, conformément à l'hypothèse fondamentale, compliquée par l'existence d'une combinaison chimique entre les atomes, laquelle conduit à la formation d'agrégats moléculaires, les éléments polyatomiques qui ne se conforment pas à l'un des types de structure idéaux décrits, le cubique ou l'hexagonal, devraient offrir une similitude de dimensions très approchée de ces deux types de structure.

Le soufre monoclinique, avec

$$a : b : c = 0,9958 : 1 : 0,9988, \qquad \beta = 95°46',$$

se rapproche nettement par ses caractères morphologiques de l'assemblage cubique avec

$$a : b : c = 1 : 1 : 1, \qquad \beta = 90°;$$

la seconde forme, monoclinique, du soufre, avec

$$a : b : c = 1,0609 : 1 : 0,7094, \qquad \beta = 91°47',$$

est étroitement liée, par ses dimensions, à un système de coordonnées rectangulaires choisi de telle façon dans l'assemblage cubique que a et b sont les longueurs des diagonales d'une face de cube, tandis que c est la longueur de l'arête. On trouve ainsi les valeurs

$$a : b : c = 1 : 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} = 1 : 1 : 0,7071, \qquad \beta = 90°.$$

L'iode est orthorhombique avec

$$a : b : c = 0,6644 : 1 : 1,3653;$$

dans les limites d'erreur expérimentale de la mesure, ces rapports sont identiques à

$$a : b : c = 2 : 3 : 4 = 0,6667 : 1 : 1,3333.$$

de sorte que dans ce cas encore on observe une analogie de dimensions très rapprochée avec l'assemblage cubique.

Sans citer d'autres exemples, on peut dire que toutes les données dont on dispose pour les éléments cristallins, qui ne sont ni cubiques ni hexagonaux, indiquent que leurs rapports d'axes donnent une identité approchée ou une analogie avec l'assemblage idéal cubique ou hexagonal.

On peut donc conclure que l'hypothèse fondamentale dont il a été question au paragraphe 4 suffit pour coordonner d'une façon très simple les formes cristallines présentées par tous les éléments.

8. Le Tableau I indique une analogie remarquable entre les formes cristallines des éléments et celles des composés binaires, en ce sens qu'un très grand nombre de ces composés, 85 et 88 pour 100, cristallisent respectivement dans le système cubique et le système hexagonal. L'explication de ce fait paraît devoir être cherchée dans une conclusion à laquelle on est arrivé par l'étude des arrangements d'équilibre homogène convenant à la représentation de composés cristallins en général. Sans entrer dans le détail des opérations géométriques par lesquelles on est arrivé à cette conclusion, il suffira pour le moment de la mettre sous la forme d'une loi pour l'acceptation de laquelle une ample justification est donnée dans les pages suivantes.

Dans une structure cristalline, chaque atome s'approprie un domaine d'influence prédominante dont le volume est approximativement proportionnel à sa valence fondamentale. C'est ce qu'on appelle la *loi des volumes de valence* et c'est une conclusion débattue, fondée sur la discussion de tous les points les plus saillants relatifs à la structure cristalline et la constitution chimique, examinés à la lumière de la condition d'équilibre qui est supposée exister.

Lorsqu'on examine les rapports axiaux dans les exemples de symétrie trigonale ou hexagonale, un fait plus frappant encore que l'analogie que nous venons de mentionner apparaît : les rapports axiaux des composés binaires trigonaux sont très rapprochés des valeurs idéales données ci-dessus pour l'assemblage hexagonal le plus compact de sphères égales, ou de la valeur $2a : c = 1 : 0,8165$. Ce fait est prouvé par le Tableau suivant (Tableau III) qui donne

les rapports axiaux des composés binaires trigonaux observés jusqu'ici :

TABLEAU III.

	$a : c$
GlO	1 : 1.6305
ZnO	1 : 1.6077
ZnS	1 : 0.8175
CdS	1 : 0.8109
AgI	1 : 0.8196

Pratiquement, les seules formes cristallines de composés binaires dont on sait qu'elles appartiennent à d'autres systèmes que les systèmes cubique et hexagonal sont celles du chlorure et du bromure mercureux tétragonaux, du protoxyde de plomb (PbO) orthorhombique, de l'arséniure de fer (FeAs) orthorhombique aussi, et de l'oxyde mercurique (HgO), du sulfure d'arsenic (AsS) et de l'oxyde cuivrique (CuO), monocliniques. Dans ces substances, l'égalité de valence des deux éléments constituants n'est pas établie ni reconnue avec la même certitude que dans d'autres composés binaires, plus nombreux, qui cristallisent dans le système cubique ou le système hexagonal.

Contrairement à ce qui est le cas pour les éléments hexagonaux ou trigonaux, les valeurs communiquées pour les composés binaires ci-dessus ont été déterminées avec une assez grande précision; or, il est bien significatif que toutes les valeurs du Tableau III correspondent pratiquement, dans les limites des erreurs de mesure, à la valeur $a : c = 1 : 1.6330$, ou à la moitié, $a : c = 1 : 0.8165$, calculées pour l'assemblage hexagonal le plus compact de sphères égales. En égard à la nature de cette valeur, il faut remarquer que les couches de l'assemblage hexagonal le plus compact, disposées en triangles, ont le même plan d'arrangement des sphères composantes que dans l'assemblage cubique et que ces couches sont appliquées les unes contre les autres de la même façon dans les deux assemblages. Par conséquent, la valeur 0.8165 exprime dans les deux cas la moyenne épaisseur d'une couche de sphères en fonction du diamètre de la sphère. L'espèce de relation dimensionnelle qui existe entre les deux assemblages peut être exprimée sous forme de théorème géométrique comme suit :

Si deux assemblages homogènes de même composition ultime

sont formés de la même espèce de couches, dont les parties sont arrangées d'une façon semblable dans les deux cas, et si ces couches sont superposées avec la même densité d'empilement relative, de manière à présenter la même épaisseur relative moyenne dans les deux assemblages, les rapports de dimension correspondants seront les mêmes dans les deux, bien que la symétrie et les dimensions vraies soient différentes.

Cette proposition est d'une application étendue et elle n'est pas du tout limitée aux deux assemblages décrits ci-dessus. En effet, dans tous les cas où un assemblage présentant une certaine espèce de symétrie est composé de couches constituées de telle manière que des couches exactement semblables peuvent être appliquées les unes contre les autres d'une façon tout aussi compacte, mais d'une manière symétrique différente, les assemblages dimorphes ainsi obtenus doivent, cela est évident, présenter les mêmes rapports d'axes, si l'on choisit des directions axiales appropriées.

Le fait que les composés énumérés dans le Tableau III présentent les rapports d'axes indiqués doit donc être considéré comme une preuve que, dans les cas de ces substances, il doit être possible de donner aux atomes constituants une certaine disposition à symétrie cubique, et que la forme hexagonale peut être envisagée comme dérivée de la forme cubique par une nouvelle disposition des couches à arrangement triangulaire de cette dernière forme, ne modifiant pas la structure des couches composantes ni la nature de leur superposition. Cette conclusion est confirmée par l'examen de nombreux cas de dimorphisme.

Alors qu'il existe une parfaite égalité de dimensions entre les éléments et les composés binaires, on peut prévoir qu'une modification sera introduite par la présence de deux espèces d'atomes dans ces composés; en fait, la symétrie des derniers ne sera pas aussi élevée que celle présentée par les assemblages idéaux, cubique ou hexagonal, de sphères égales. Aussi a-t-on observé, conformément à cela, que les composés binaires cubiques ou hexagonaux cristallisent en sous-classes hémiédriques ou tétartoédriques des deux systèmes.

Nous pouvons esquisser maintenant la façon dont un assemblage cubique homogène le plus compact de sphères toutes égales peut être modifié, de manière à représenter la symétrie cristalline

offerte par un composé binaire cubique, tel que l'iodure de potassium ; le processus consiste en un remplacement symétrique d'une moitié des sphères dans l'assemblage modèle par un même nombre de sphères ayant approximativement la même grosseur. Une méthode de remplacement tout indiquée, appliquée aux trois couches de l'assemblage cubique qui se succèdent perpendiculairement à un axe de symétrie ternaire (*fig.* 5), donne lieu à une double succession de deux systèmes de trois couches, en tout six, comme cela est représenté dans la figure 9, dont chaque diagramme représente le plan d'une couche située immédiatement au-dessus de celle du diagramme suivant. Dans cet assemblage, les sphères des deux espèces se présentent en groupes tétraédriques, tels que *k*, *l*, *m*, d'une couche avec *n* de la couche suivante, et dans lesquels chaque sphère, telle que *n*, est aussi un membre d'un autre groupe tétraédrique, formé par *o*, *p*, *q*, d'une autre couche et qui a une autre orientation.

L'assemblage complexe représenté dans les diagrammes possède la symétrie complète ou holoédrique du système cubique ; mais, si l'on considère que la loi des volumes de valence n'exige pas que les domaines d'influence atomique des deux éléments existants soient de même grandeur, on voit que la densité de l'empilement des sphères de deux espèces ne différant pas beaucoup en grosseur peut être augmentée en faisant tourner d'une façon semblable chaque groupe tétraédrique de quatre sphères égales dans une direction appropriée autour d'un de ses axes ternaires de symétrie, d'une manière qui est compatible avec la conservation de la symétrie cubique. Lorsque cette opération est effectuée et que l'assemblage est fermé dans les limites ainsi rendues possibles, la symétrie du système résultant est identique à celle de la classe gyroédriquement hémiédrique du système cubique, présentée par les composés halogènes des métaux alcalins, tels que le chlorure et l'iodure de potassium [1].

Outre la concordance remarquée entre la symétrie des composés halogénés de métaux alcalins cubiques et celle présumée par la discussion des arrangements d'équilibre possibles à la lumière de la loi des volumes de valence, d'autres grandes analogies existent : la façon dont se produisent les mâcles et la direction des plans de

---

(1) *Trans. Chem. Soc.*, t. XCI, 1907, p. 168.

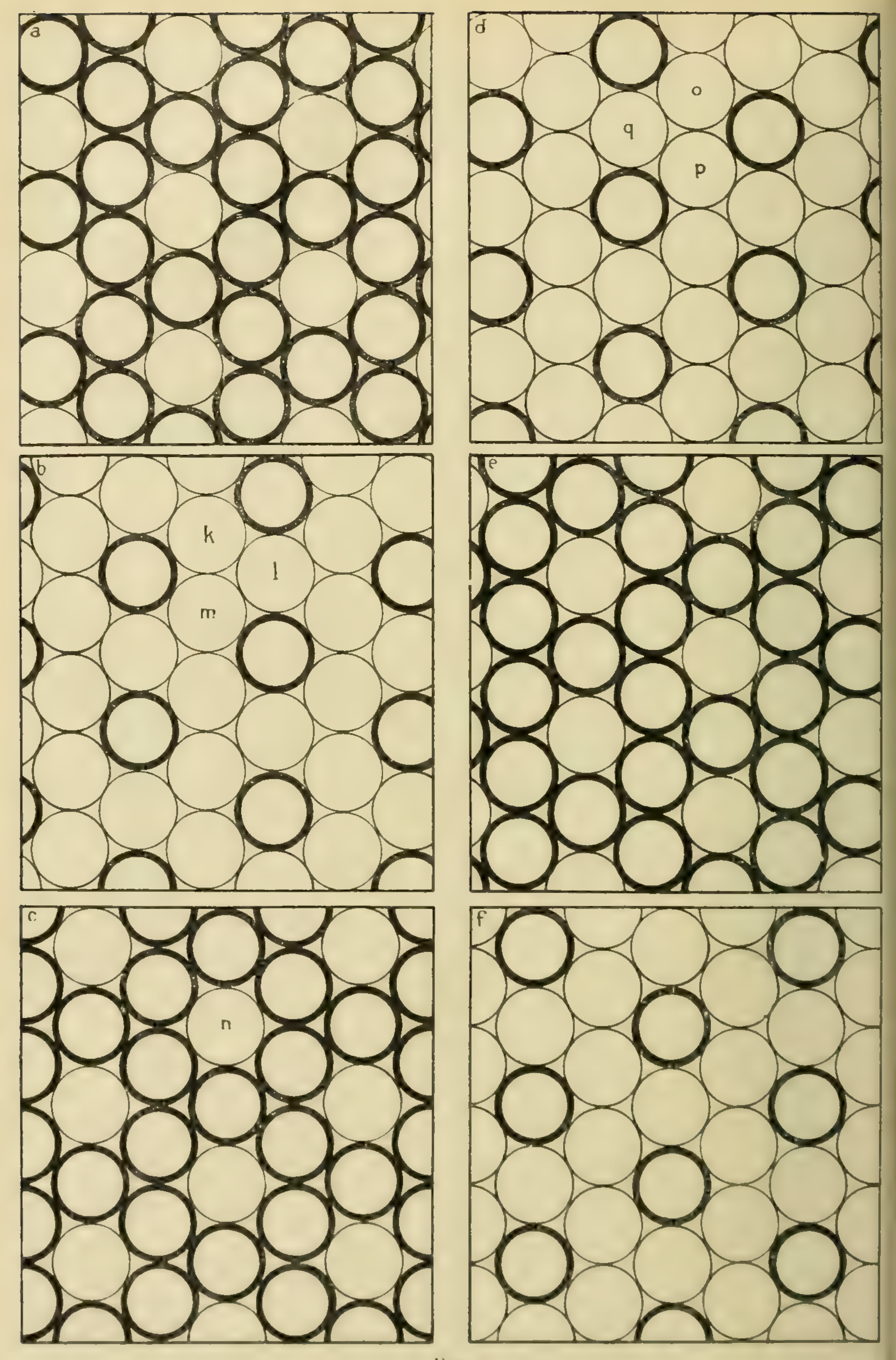


Fig. 9.

glissement dans de telles substances sont toutes en harmonie avec les indications de la théorie.

9. Alors qu'aux températures ordinaires les composés halogénés des métaux alcalins cristallisent dans la sous-classe gyroédriquement hémiédrique du système cubique, ainsi que le fait prévoir la théorie, l'iodure d'argent (Ag I), le sulfure de zinc (Zn S) et d'autres substances semblables cristallisent dans la sous-classe hémimorphe du système hexagonal; dans cette sous-classe l'axe trigonal est polaire.

La loi des volumes de valence explique comment des substances à caractères chimiques aussi différents que l'iodure d'argent et le sulfure de zinc peuvent présenter une aussi grande ressemblance de structure cristalline; nous avons encore à montrer comment ces substances peuvent être rapprochées cristallographiquement des composés halogènes des métaux alcalins, cubiques, et comment on peut rendre compte de leur polarité.

La forme trigonale hémimorphe de l'iodure d'argent, stable à la température ordinaire, se change à 145°-147° en une modification cubique et semble ainsi se conformer, aux hautes températures, au système cristallin pris par l'iodure et le chlorure de potassium. Nous avons dit que trois plans consécutifs de sphères de l'assemblage cubique le plus compact de sphères toutes égales ont des projections différentes sur un plan perpendiculaire aux axes trigonaux, tandis que dans le cas de l'assemblage hexagonal correspondant on ne peut distinguer ainsi que deux plans de sphères consécutifs. Si l'assemblage cubique est divisé en systèmes de deux couches de sphères consécutives, perpendiculaires à un axe trigonal, et que l'on donne à chacun de ces systèmes de deux couches une petite translation convenable, on le convertit en un assemblage hexagonal.

Si l'on applique cette opération à l'assemblage cubique indiqué pour les composés binaires, et dans lequel une succession de six plans vient à la place des trois que l'on distingue dans l'assemblage plus simple, on produit également un assemblage hexagonal; mais ce dernier n'a pas la symétrie complète du système hexagonal holoédrique : il présente l'hémimorphisme, l'axe trigonal étant polaire. La raison de ce fait est que, tandis que dans l'assemblage cubique original de deux espèces de sphères, les groupes tétraé-

driques de sphères ont leurs sommets dirigés, en nombres égaux, dans deux directions opposées, dans l'assemblage trigonal qui en dérive par le déplacement de plans que nous venons de décrire, les groupements tétraédriques semblables, qui ne sont pas détruits par le déplacement, ont tous même orientation: les sommets d'une espèce de groupe tétraédrique sont dirigés vers l'une des extrémités de l'axe trigonal, ceux de l'autre espèce vers l'autre extrémité. La polarité de l'axe trigonal résultant de là est tout à fait d'accord avec le caractère hémimorphe des cristaux hexagonaux d'iodure d'argent, de sulfure de zinc et d'autres substances semblables.

La discussion précédente montre que le polymorphisme consiste dans l'existence d'un arrangement d'équilibre alternant, présentant deux ou plusieurs types de structure cristalline pour des complexes moléculaires identiques, et elle apprend que cette circonstance résulte de la possibilité d'entasser les couches semblables d'une façon également dense de deux manières différentes.

10. Les faits concernant les structures cristallines présentées par les composés binaires cubiques et hexagonaux et le dimorphisme de l'iodure d'argent, lorsqu'on les interprète à l'aide de l'hypothèse fondamentale, conduisent à cette conclusion que les deux espèces de structure sont édifiées par la superposition de paires de couches de sphères des deux espèces représentées dans la figure 9; les deux assemblages ainsi produits, à symétrie cubique et hexagonale, sont homogènes et présentent le même maximum de densité d'empilement. La transformation de l'iodure d'argent cubique dans la modification hexagonale peut donc être représentée comme produite par un simple déplacement symétrique de paires de couches à travers toute la masse de l'assemblage cubique, de façon à donner la disposition hexagonale des couches.

Si l'on peut appliquer d'une façon générale cette idée de l'origine du polymorphisme, les dimensions relatives des diverses formes polymorphes d'une même substance doivent être les mêmes, ou à peu près, lorsqu'on les mesure dans des directions correspondantes, à condition que les divers assemblages appropriés puissent être regardés comme construits au moyen de couches identiques de sphères serrées le plus possible dans les différents types de symétrie; deux coordonnées choisies dans le plan des couches doivent

correspondre dans les divers assemblages, par suite de l'identité des couches, et, si l'entassement est également serré dans les divers assemblages, ceux-ci doivent avoir des dimensions égales suivant une troisième coordonnée, qui n'est pas située dans le plan des couches. La confirmation de l'exactitude de toute la méthode de traitement ainsi adoptée et des résultats obtenus sera donc fournie, s'il est possible de montrer qu'il existe, en général, un bon accord entre les dimensions relatives des substances cristallines polymorphes.

On connaît deux substances ayant la composition $4CuO, N^2O^5, 3H^2O$: le minéral orthorhombique gerhardite, avec

$$a : b : c = 0,9217 : 1 : 1,1562,$$

et le composé synthétique, qui est monoclinique, avec

$$a : b : c = 0,9190 : 1 : 1,1402, \qquad \beta = 85°27'.$$

De même, la composition $NaGlHSi^3O^8$ s'observe dans deux minéraux, l'épididymite orthorhombique, avec

$$a : b : c = 1,7274 : 1 : 1,0680$$

et l'eudidymite monoclinique, avec

$$a : b : c = 1,7107 : 1 : 1,1071, \qquad \beta = 86°14'.$$

L'identité de dimensions relatives des deux formes polymorphes est évidente dans les deux cas.

Le tétrabromure de carbone, CBr^4, cristallise dans le système cubique à des températures supérieures à 47° et dans le système monoclinique, avec $a : b : c = 1,7414 : 1 : 1,9617$, $\beta = 125°3'$, aux températures ordinaires. Bien que Groth ait remarqué que la forme monoclinique est pseudo-cubique, la similitude de ses dimensions relatives et de celles de la forme cubique n'est pas immédiatement apparente, eu égard au manque de correspondance entre les directions des axes choisis pour décrire les deux modifications. Mais, si l'on change les indices des formes observées {001}, {10$\bar{1}$} et {110} de la substance monoclinique en {111}, {111} et {111}, les rapports des axes deviennent $a : b : c = 1,0260 : 1 : 1$, $\alpha = 89°44'$, $\beta = \gamma = 90°33'$: la modification monoclinique est donc presque identique, par ses dimensions, à la modification cubique.

La pyrargyrite, un minéral rhomboédrique hémimorphe, avec $a : c = 1 : 0,7892$, et la fire-blende monoclinique, avec

$$a : b : c = 1,9465 : 1 : 1,0973, \qquad \beta = 90°,$$

représentent des modifications polymorphes du composé Ag^3SbS^3. Lorsque les rapports des axes de la pyrargyrite sont rapportés à un système de trois axes coordonnés, en changeant les indices des formes (10$\bar{1}$1) et (0001) en (011) et (010), ils deviennent presque identiques à ceux de la fire-blende :

Pyrargyrite	$a : b : c = 1,9007 : 1 : 1,0974$	$\beta = 90°$
Fire-blende	$a : b : c = 1,9465 : 1 : 1,0973$	$\beta = 90°$

Les exemples ci-dessus, choisis parmi un grand nombre, suffiront pour prouver que la similitude de dimensions des substances polymorphes se rapproche de l'identité, conformément à l'idée exprimée ci-dessus quant à l'origine du polymorphisme.

Une application importante de cette conclusion relative à la nature du polymorphisme, et qui implique aussi la loi des volumes de valence, peut être faite à propos des formes cristallines de substances qui, bien qu'ayant les mêmes valences fondamentales des atomes constituants, ne sont cependant pas suffisamment apparentées chimiquement pour présenter l'isomorphisme. C'est ainsi que le nitrate de rubidium est orthorhombique avec $a : b : c = 1,7366 : 1 : 0,7108$, tandis que le nitrate de sodium est rhomboédrique avec $a : c = 1 : 0,8276$; bien que le rubidium et le sodium soient tous deux monovalents, leurs sels ne sont généralement pas isomorphes et n'offrent pas de similitude nette dans la forme cristalline. Mais la loi des volumes de valence exige que les unités cristallines $RbNO^3$ et $NaNO^3$ aient les mêmes dimensions relatives, et la définition du polymorphisme indique, par conséquent, qu'il doit exister une similitude de dimensions entre les structures cristallines de symétrie très différente qu'elles affectent.

Et effectivement, on trouve qu'en rapportant les rapports des axes du nitrate de sodium rhomboédrique à un système de coordonnées rectangulaires, telles que

$$a : b : c = \tang 60° : 1 : 0,8276 \cos 30° = 1,7320 : 1 : 0,7101,$$

il se révèle que les deux substances possèdent des rapports dimensionaux presque identiques :

Nitrate de rubidium ..... $a:b:c = 1,7366:1:0,7108$
Nitrate de sodium .... $a:b:c = 1,7320:1:0,7151$

Comme la loi et la définition dont il est fait usage ici sont toutes deux des conclusions déduites de l'application de l'hypothèse fondamentale, la fertilité de cette dernière est de nouveau illustrée par un exemple.

11. Il est évidemment clair que tout ce qui vient d'être exposé n'est pas touché par le fait que, généralement, le passage d'une substance polymorphe dans une autre modification est accompagné d'un changement considérable du volume absolu.

Les assemblages compacts, qui ont été décrits dans les pages précédentes, sont tous formés de sphères égales ou presque égales; ils représentent les structures cristallines de substances composées d'atomes, des mêmes éléments ou d'éléments différents, ayant la même valence fondamentale. Des assemblages de cette espèce peuvent être soumis de différentes façons à de simples opérations de substitution, à l'aide desquelles on peut déduire la structure cristalline appropriée à des substances composées d'éléments de valences différentes; les assemblages ainsi produits sont formés de sphères de volumes différents.

Pour illustrer cela, on peut fixer son attention sur un assemblage ainsi obtenu, qui représente la structure cristalline d'un composé ternaire, tel que le fluorure de calcium, $CaFl^2$, dans la molécule duquel un atome d'un élément bivalent est combiné à deux atomes d'un élément monovalent.

En examinant les diagrammes formant la figure 9, on voit que l'assemblage cubique homogène le plus compact de sphères toutes égales peut être décomposé en deux assemblages squelettes homogènes et semblables, formés uniquement de sphères noires ou blanches. Chacune des cavités principales dans l'un ou l'autre de ces assemblages squelettes peuvent être remplies à peu près exactement par l'introduction d'une simple sphère ayant à peu près le double du volume des petites sphères primitives. Maintenant, les grandes sphères de l'assemblage sont deux fois plus nombreuses

que les petites, et l'assemblage possède la symétrie cubique holoédrique présentée par le fluorure de calcium; on peut le prendre pour représenter un arrangement d'équilibre d'atomes bivalents associés à un nombre deux fois plus grand d'atomes monovalents, conformément à la loi des volumes de valence.

Tandis que les volumes des domaines atomiques d'éléments différents sont approximativement proportionnels aux nombres entiers qui représentent leurs valences fondamentales, l'examen des données goniométriques, pour un grand nombre de composés de la même série d'éléments, prouve que les faibles écarts d'une stricte proportionnalité entre le volume et la valence ont toujours le même caractère pour un même élément. C'est ainsi que l'étude des composés trihalogénés des métaux alcalins, comme KBr^2I, prouve que les faibles différences dans les rapports axiaux entre ces substances orthorhombiques indiquent uniformément que le volume de valence du chlore est notablement plus petit que celui du brome, qui, à son tour, est notablement plus petit que celui de l'iode; les métaux alcalins, potassium, rubidium et cæsium ont des volumes de valence peu différents, mais celui du cæsium est le plus grand ([1]). Le caractère spécial du fluorure de calcium provient peut-être d'une relation particulière entre les volumes de valence des éléments constituants.

12. La découverte, par Laue et ses collaborateurs, du fait que les rayons X subissent une diffraction dans leur passage à travers un cristal, et l'application de ce fait par W.-H. Bragg à l'analyse des rayons X réfléchis par des lames cristallines, nous fournissent un moyen puissant d'investigation de la structure des cristaux. Les méthodes d'interprétation des résultats expérimentaux, qui ont été mises en avant, conduisent toutes à la conclusion que les atomes, constituant un composé cristallin, conservent leur individualité; elles apprennent ensuite que tout l'espace occupé par une molécule complexe n'est pas disponible pour être occupé, à des instants successifs, par un atome constituant particulier. Ainsi donc, dans l'interprétation des résultats obtenus avec les rayons X, il est tout aussi nécessaire d'admettre que les atomes sont liés à

[1] *Trans. Chem. Soc.*, t. XCI, 1907, p. 1193.

des portions du volume moléculaire, que cela l'a été dans nos propres recherches.

Malgré le caractère frappant des résultats obtenus par Laue, Bragg et d'autres à ce sujet, il est probable qu'il faudra beaucoup plus de recherches expérimentales encore avant qu'on puisse en tirer des conclusions théoriques certaines. Dans ces conditions, il ne sera pas inutile de décrire les différents types d'arrangements qui se présentent dans les structures que nous avons assignées aux substances cristallines, telles que le sel gemme, la blende, le spath fluor et le diamant; une pareille description facilitera peut-être l'interprétation de la structure cristalline par la méthode des rayons X.

Trois seulement des assemblages réticulaires de Bravais ont la symétrie cubique; ils peuvent être caractérisés comme suit : Le premier (*a*) a des points situés aux angles d'une simple division cubique de l'espace; le second (*b*) a ses points aux angles et aux centres des cubes obtenus par cette division, et le troisième (*c*) a ses points situés aux angles et aux centres des faces des cubes de ce partage cubique. Le réseau (*a*) peut être considéré comme résultant de l'interpénétration de deux réseaux du type (*c*); de même (*b*) se compose de quatre réseaux (*c*) qui s'entre-pénètrent. Il semble résulter des faits expérimentaux qu'on peut distinguer l'efficacité d'un réseau en observant la diffraction et la réflexion des rayons X; en vue de l'examen par les rayons X, il serait donc utile d'analyser tout système de points Sohnckien existant au point de vue de ses réseaux constituants. Mais la façon dont ces réseaux sont combinés sera un facteur important. Ainsi, si une structure cristalline cubique particulière contient des atomes du même genre uniquement aux centres des faces d'une division cubique, on devra porter son attention vers la triple intercalation du réseau cubique du type (*a*), par laquelle ce système de points est constitué.

L'assemblage cubique homogène le plus compact de sphères égales, décrit dans (5), constitue un réseau du type (*c*) : dans le but d'en déduire des assemblages les plus compacts possibles, représentant les formes cubiques du chlorure de sodium, du chlorure de potassium, du sulfure de zinc, etc., l'assemblage générateur a été décomposé en deux squelettes, formés chacun de groupes de quatre sphères disposées en tétraèdres. L'inspection des diagrammes de la

figure 9 montre que les deux espèces de groupes tétraédriques, distingués par leurs couleurs noire et blanche, peuvent être choisies de telle façon que leurs centres forment ensemble un assemblage du type (*a*), dont la moitié des angles est occupée par des centres du groupe tétraédrique blanc, et l'autre moitié par des centres du groupe noir.

Les résultats obtenus aux rayons X avec les composés halogénés des métaux alcalins et du sulfure de zinc ont été interprétés comme indiquant que les centres de diffraction sont disposés suivant un réseau du type (*a*) et distribués comme il est décrit ci-dessus. Si l'on conclut que chaque point du réseau est occupé par un seul atome et non par un groupe tétraédrique d'atomes, comme dans notre arrangement, on rencontre la même difficulté que celle qui gêna le développement du travail de Bravais : les conclusions tirées des expériences avec les rayons X demandent à être étendues, de façon à être mises d'accord avec le fait que les structures cristallines des substances considérées n'ont pas la symétrie cubique holoédrique.

Un examen précis de nos diagrammes (*fig.* 9) apprend que la structure cristalline attribuée aux composés binaires cubiques, dans laquelle les groupes tétraédriques sont localisés aux nœuds du réseau (*a*), peut être soumise à une opération simple, qui donne la symétrie cubique partielle exigée par les faits observés. L'opération consiste en une rotation de chaque groupe tétraédrique autour d'un axe trigonal dans une direction appropriée, et à permettre aux quatre sphères de chaque groupe d'être tracées plus près les unes des autres ; la diminution nécessaire du degré de symétrie cubique est donc obtenue par une opération symétrique, qui est indiquée comme nécessaire pour produire un empilement serré dans le cas où les deux espèces de sphères employées n'ont pas exactement les même volumes.

Alors qu'avant cette opération les centres des sphères constituent un réseau du type (*c*), la structure actuelle est du type énantiomorphe 3 ou 4 de la classification de Barlow ([1]). Le réseau (*c*) a été détruit et les centres des sphères forment maintenant un enchevêtrement de huit réseaux distincts de ce type.

En passant des composés binaires cubiques du type du sel gemme,

---

[1] *Zeitschr. Kryst. Min.*, t. XXIII, 1894, p. 7.

des chlorure, bromure et iodure de potassium, ou de la blende à un composé ternaire comme le spath fluor, $CaFl^2$, les conditions du groupement changent considérablement. L'assemblage proposé pour le spath fluor est, comme nous l'avons vu, dérivé de celui approprié aux composés binaires ci-dessus en remplaçant un des demi-systèmes, représentés par les tétraèdres de sphères noires ou blanches de volume 1, par des sphères de calcium de volume 2, d'une telle manière que chaque cavité laissée dans l'assemblage squelette de tétraèdres noirs est occupée par une seule grosse sphère. Le réseau qui détermine l'assemblage est de nouveau du type (*a*) : une moitié des nœuds du réseau est occupée par les centres de groupes tétraédriques de quatre atomes de fluor, l'autre moitié par les centres des atomes de calcium. L'assemblage peut aussi être envisagé comme une interpénétration de deux réseaux du type (*c*), dont les nœuds sont occupés respectivement par les centres de sphères de calcium et les centres des groupes tétraédriques de sphères de fluor, chacune de ces sphères appartenant à la fois à deux groupes.

A propos de cette question du groupement des atomes, nous ferons mention des résultats obtenus avec le diamant ; une structure d'un type tout particulier a été attribuée à ce minéral par W.-H. et W.-L. Bragg [1], pour interpréter leurs observations. La structure qu'ils proposent est liée géométriquement, d'une façon remarquable, à l'assemblage cubique homogène le plus compact de sphères égales, dont l'assemblage représentatif du diamant est dérivé, d'après nos résultats, par la diminution de symétrie due au groupement.

Un assemblage réticulaire du type (*b*) se compose de quatre réseaux du type (*c*), enchevêtrés symétriquement d'une telle manière que, si l'on se déplace le long d'un axe trigonal quelconque, les nœuds du réseau générateur (*b*), rencontrés à des distances égales, appartiennent successivement aux quatre réseaux composants (*c*). Donc, si les points successivement rencontrés sont nommés A, B, C, D, A, B, C, etc., tous les points indiqués par une même lettre tombent dans un même réseau de type (*c*).

Or, la figure 9 montre que l'assemblage cubique homogène le plus

---

[1] *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. LXXXIX, 1913, p. 277.

compact peut être regardé ou bien comme composé de groupes tétraédriques semblablement orientés, dont les centres forment un réseau cubique du type (a), ou bien comme consistant en deux séries de pareils groupes, d'orientations opposées, et dont les centres forment deux réseaux du type (c). La première manière d'envisager, dans laquelle les deux systèmes de groupes tétraédriques ont la même orientation, implique le choix de couples de points alternants, AC, BD, le long des axes trigonaux, pour représenter l'assemblage ; le second mode exige, pour la représentation du système, le choix de couples de points qui se présentent consécutivement dans la série, tels que AB, BC, CD, DA.

L'arrangement de Bragg est donc celui de centres de groupes d'un arrangement homogène le plus serré possible de sphères toutes égales, groupées en tétraèdres de telle façon que les groupes de tétraèdres inversement orientés sont également nombreux et sont disposés conformément à une symétrie cubique holoédrique. L'hémiédrie sphénoïdale du diamant n'est pas indiquée par les résultats de Bragg, mais est compatible avec le groupement suggéré par nos recherches.

L'étude de la structure cristalline au moyen des rayons X est encore dans une première période de son développement ; ses résultats ne concordent pas tout à fait avec ceux que nous avons obtenu par des méthodes totalement différentes. La discussion précédente révèle l'existence d'une analogie géométrique tellement intime entre les conclusions tirées des deux procédés de recherche qu'elle ne laisse presque pas de doute à ce sujet, que les modifications, auxquelles les expériences futures conduiront, rendront identiques les deux séries de conclusions.

13. On connaît un grand nombre de cas dans lesquels il existe une relation quantitative frappante entre les formes cristallines présentées par deux ou plusieurs substances qui sont chimiquement apparentées. Lorsque la parenté chimique est très étroite, comme c'est le cas par exemple pour le sulfate de potassium (K^2SO^4) et le sulfate de rubidium (Rb^2SO^4), il y a aussi une étroite similitude cristallographique ; les diverses substances sont dites *isomorphes* et les rapports d'axes, représentant les dimensions relatives de la structure cristalline le long d'axes de coordonnées à

trois dimensions, ont à peu près les mêmes valeurs. Mais, outre les cas d'isomorphisme, on connaît de nombreux exemples où la similitude, tant chimique que cristallographique, est moins marquée, bien qu'elle soit encore parfaitement accusée; des substances de cette espèce sont dites *morphotropiquement* liées entre elles et avant la déduction de la loi des volumes de valence, on ne disposait d'aucune indication pour expliquer la morphotropie.

C'est ainsi que l'anhydride camphorique *d* ($C^{10}H^{14}O^3$) est lié morphotropiquement au composé que l'acide camphorique forme avec l'acétone ($C^{10}H^{16}O^4.\frac{1}{2}(CH^3)^2CO$) : les deux substances sont orthorhombiques et le rapport des axes $c : b$ est à peu près le même pour les deux.

La loi des volumes de valence indique que, pour les deux substances, les domaines d'influence atomique du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, sont dans le rapport 4 : 2 : 1. Considérez par conséquent deux blocs rectangulaires dont les volumes sont proportionnels aux sommes des valences qui constituent les deux molécules, et sont les côtés ont des longueurs qui sont dans le même rapport que les axes $a : b : c$ pour les deux substances; les sommes des valences composantes, ce qu'on appelle les volumes de valence, W, sont respectivement 60 et 74, et les trois longueurs des côtés, x, y et z liées entre elles par $x : y : z = a : b : c$ et $xyz = W$, sont appelées les paramètres d'équivalence. Les valeurs en question sont consignées dans le Tableau suivant :

Substance.	Volumes de valence W.	Rapports d'axes $a : b : c$.	Paramètres d'équivalence. x.	y.	z.
$C^{10}H^{14}O^3$	60	1,0011 : 1 : 1,7270	3,2654	3,2618	5,6331
$C^{10}H^{16}O^4.\frac{1}{2}(CH^3)^2CO$.	74	1,2386 : 1 : 1,7172	4,0455	3,2646	5,6060

L'égalité approximative du rapport $c : b$ est donc traduite dans les paramètres d'équivalence par une égalité approximative des valeurs respectives de y et z; une considération bien simple va montrer que si les unités de volume, choisies dans les deux cas, différaient notablement de la proportion relative des valeurs de W, les volumes de valence, cette correspondance n'existerait pas.

Une relation morphotropique remarquable a été reconnue depuis

longtemps entre les minéraux dits du groupe humite [1]. Le minéral monoclinique appelé chondrodite $Mg^3(SiO^4)^2, 2Mg(Fl, OH)$, l'humite orthorhombique $Mg^5(SiO^4)^3, 2Mg(Fl, OH)$, et la clinohumite monoclinique, $Mg^7(SiO^4)^4, 2Mg(Fl, OH)$, pour chacun desquels l'angle β entre les axes est 90°, sont reliés d'une façon telle que, tandis que le rapport axial $a:b$ est pratiquement le même pour tous, les valeurs de $c:b$ sont approximativement dans le rapport 5 : 7 : 9 pour les trois substances respectives. Si l'on assigne à Mg, Si et O des volumes de valence égaux à 2 et à Fl et H des volumes égaux à 1, et que l'on admette, pour la simplicité, que le fluor et l'hydroxyle, isomorphiquement substituables, sont présents en quantités équivalentes, les volumes de valence qui correspondent aux compositions ci-dessus deviennent respectivement 34, 48 et 62 : *grosso modo* ces valeurs sont entre elles comme les nombres 5 : 7 : 9, indiqués par les rapports d'axes $c:b$.

Les minéraux chondrodite, humite et clinohumite ont été mesurés avec précision et l'on verra qu'ils forment une espèce de série homologue dans laquelle l'incrément d'homologie a la composition Mg^2SiO^4 ; si l'on retranche cet incrément de la composition de la chondrodite, il reste le résidu $MgSiO^4, 2Mg(Fl, OH)$. Ce dernier a la composition qu'on attribue à la prolectite [2], qui peut donc être considérée comme le premier membre de la série de l'humite. D'ailleurs, la forstérite, Mg^2SiO^4, a précisément la composition de l'incrément d'homologie de la série.

TABLEAU IV.

Minéral.	W.	Rapports axiaux $a:b:c$.	Paramètres d'équivalence x.	y.	z.	$\frac{z}{W}$.
Chondrodite	34	1,08630 : 1 : 3,14472	2,3367	2,1510	6,7644	0,19895
Humite	48	1,08021 : 1 : 4,40334	2,3343	2,1610	9,5155	0,19824
Clinohumite	62	1,08028 : 1 : 5,65883	2,3384	2,1646	12,2491	0,19756
Prolectite : observé	20	1,0803 : 1 : 1,8862	2,3130	2,1414	4,0385	0,19977
calculé	»	1,0818 : 1 : 1,8618	2,3265	2,1589	4,0211	0,19968
Forstérite observé	14	0,9296 : 1 : 1,1714	2,3426	2,1778	2,7442	0,19601
» calculé	»	0,9240 : 1 : 1,1741	2,3365	2,1589	2,7433	0,19595

La prolectite et la forstérite ont été mesurées moins bien que les

[1] PENFIELD and HOWE, *Zeitschr. Kryst. Min.*, t. XXIII, 1894, p. 78.

[2] SJÖGREN, *Zeitschr. Kryst. Min.*, t. XXVI, 1896, p. 103.

trois minéraux précédents; mais, en se basant sur la loi des volumes de valence, il est possible de calculer les rapports d'axes et les paramètres d'équivalence de ces deux minéraux à partir des données plus exactes dont on dispose pour les trois premiers. Le Tableau IV communique ces données calculées en même temps que les valeurs des rapports axiaux observés et des paramètres d'équivalence que l'on en déduit. La concordance entre les valeurs observées et calculées est très bonne: on voit que les directions a et b, dans la forstérite, correspondent respectivement aux paramètres d'équivalence y et x. Les seuls changements qui ont été introduits, en vue du calcul, dans les rapports axiaux publiés, c'est que, pour la forstérite, l'unité de longueur sur l'axe b a été divisée par 2.

On voit que la relation de morphotropie, dont il a été fait usage ici, est d'un caractère plus étendu que celle observée primitivement par Penfield et Howes entre la chondrodite, l'humite et la clinohumite. On peut se la représenter en imaginant un bloc rectangulaire dont les dimensions des côtés sont mesurées par les paramètres d'équivalence du premier membre de la série, la prolectite: en y superposant un bloc rectangulaire ayant des dimensions égales aux paramètres d'équivalence de l'incrément d'homologie, la forstérite, dans une position telle que la dimension z soit allongée, tandis que x et y restent les mêmes, on produit un solide identique au bloc ayant les dimensions de la chondrodite. La répétition de cette opération fournit la figure représentant l'humite, et l'addition d'un nouveau bloc égal à l'incrément homologue, donne naissance à un solide rectangulaire qui a des dimensions égales aux paramètres d'équivalence de la clinohumite.

L'identité approchée entre les deux séries de valeurs de $z : W$ prouve que la loi des volumes de valence est satisfaite avec une assez grande précision.

Le fait que, dans ces calculs, le volume de valence du silicium est posé égal à 2 et non à 4 peut donner lieu à commentaires; mais l'examen d'un grand nombre de cas prouve que la valeur 2 s'accorde beaucoup mieux avec les résultats obtenus pour les composés du silicium que ne le fait la valeur 4 (1).

---

(1) *Trans. Chem. Soc.*, t. XCIII, 1908, p. 1559. — Jerusalem, *Trans. Chem. Soc.*, t. XCVII, 1910, p. 2190.

On pourrait donner beaucoup d'autres exemples encore de l'application de la loi des volumes de valence, mais on peut dire que les deux cas cités ci-dessus fournissent une preuve convaincante de l'existence de cette loi.

14. On connaît un grand nombre de cas de substances qui présentent une similitude très prononcée de forme cristalline, si l'on considère du moins les rapports axiaux cristallographiques; des substances apparentées de cette façon ont, en général, des compositions moléculaires comprenant des atomes de mêmes valences en des proportions correspondantes, et sont décrites comme isomorphes. Le Tableau suivant indique le genre de relation qui a été observé entre les rapports axiaux d'une série de substances isomorphes; le système cristallin est le système orthorhombique.

TABLEAU V.

Tl^2SO^4	$a:b:c = 0.5555:1:0.7328$
K^2SO^4	$0.5727:1:0.7418$
Rb^2SO^4	$0.5723:1:0.7485$
Cs^2SO^4	$0.5712:1:0.7531$
$KHSO^4$	$0.5806:1:0.7489$
$(NH^4)^2SO^4$	$0.5635:1:0.7319$
NH^4HSO^4	$0.6126:1:0.7436$

En ce qui concerne l'existence d'un isomorphisme entre les sels qu'un même acide spécifique forme avec les divers métaux monovalents, l'explication par notre méthode est claire; bien que les volumes moléculaires d'une série de substances isomorphes varient considérablement, les volumes atomiques dans chacune d'elles sont liés entre eux conformément à la loi des volumes de valence. L'isomorphisme entre les sels d'ammonium et les sels correspondants des métaux alcalins ne s'explique pas aussi aisément; nous nous sommes toutefois occupés de certains cas de cet isomorphisme et sommes en train d'étudier le sujet à fond (1). L'idée qui est souvent émise, que le potassium et l'ammonium sont isomorphiquement substituables parce que le volume atomique de l'un est souvent pratiquement identique au volume moléculaire de l'autre, semble rencontrer une objection irréfutable dans l'observation

(1) *Trans. Chem. Soc.*, t. XCI, 1907, p. 1150.

que le sulfate d'ammonium neutre a presque identiquement la même forme cristalline que le sulfate acide d'ammonium; le radical ammonium et l'hydrogène devraient, si l'idée était acceptée, occuper des volumes égaux dans la molécule du sulfate acide.

15. La loi des volumes de valence introduit une nouvelle conception de la manière dont est construit le volume moléculaire d'un composé cristallin; elle exige que le volume du domaine atomique ou le volume atomique d'un élément constituant spécifique quelconque, soit approximativement proportionnel à la valence fondamentale de l'élément. Ainsi donc, dans le benzène cristallisé, C^6H^6, de volume moléculaire 77,4, chaque atome de carbone a un volume atomique quatre fois plus grand qu'un atome d'hydrogène; dans le benzène tétrabromé cristallisé, $C^6H^2Br^4$, à volume moléculaire 130,2, on a la même relation, chaque atome de carbone ayant un volume atomique quadruple de ceux de l'hydrogène et du brome. Lorsqu'on passe du benzène au benzène tétrabromé, les volumes atomiques du carbone et de l'hydrogène ont donc été augmentés de 130,2 : 77,4, tout en restant dans le rapport 4 : 1.

Il est difficile de se figurer que la loi régissant les volumes moléculaires dans l'état cristallin soit essentiellement différente de celle régissant l'état liquide; il semblerait donc que la vérification de la loi des volumes de valence dans l'état solide cristallin doive entraîner son acceptation pour les composés liquides. On peut prévoir que le remplacement de la méthode de calcul des volumes moléculaires employée par Kopp et ses imitateurs, dans laquelle il est fait usage de volumes atomiques déduits empiriquement par une méthode de différences, par une autre basée sur la loi des volumes de valence, conduira à des progrès dans ce domaine infructueux jusqu'ici.

Cette question a été examinée par Le Bas [1], qui a étudié les volumes moléculaires d'un grand nombre de substances organiques; Le Bas montre qu'à l'état liquide, dans des conditions correspondantes, il existe un parfait accord entre les valeurs observées des volumes moléculaires et celles calculées en supposant que les

(1) *Trans. Chem. Soc.*, t. XCI, 1907, p. [illegible]; *Phil. Mag.*, t. XIV, [illegible], p. [illegible]; t. XVI, 1908, p. [illegible].

volumes atomiques composants obéissent à la loi des volumes de valence. L'accord entre l'observation et le calcul est beaucoup plus parfait que celui que l'on obtient en se servant des valeurs ordinairement attribuées aux volumes atomiques. Le Tableau suivant, emprunté à Le Bas, fait connaître les volumes moléculaires observés d'une série de paraffines normales, à l'état liquide aux points de fusion, ces points étant pris comme températures correspondantes pour la série ; les volumes moléculaires, calculés en supposant que le carbone a un volume atomique quatre fois plus grand que celui de l'hydrogène, qui a été pris égal à S = 2,970 dans toute la série, sont, comme on voit, remarquablement bien d'accord avec les volumes observés. Pour permettre la comparaison, on a ajouté au Tableau une colonne donnant les volumes moléculaires calculés d'après la supposition ordinaire, que le volume atomique du carbone est le double de celui de l'hydrogène ; on voit nettement que les dernières valeurs ne s'accordent que très grossièrement avec les valeurs observées.

TABLEAU VI.

Hydrocarbure.	W.	Volume moléculaire observé V.	W.S = Volume moléculaire calculé C = 4H. H = S = 2.970.	Volume moléculaire calculé C = 2H. H = S = 4.4208.
$C^{11}H^{24}$	68	201.4	201.96	203.36
$C^{12}H^{26}$	74	219.9	219.78	221.04
$C^{13}H^{28}$	80	237.3	237.60	238.72
$C^{14}H^{30}$	86	255.4	255.42	256.41
$C^{15}H^{32}$	92	273.2	273.24	274.09
$C^{16}H^{34}$	98	291.2	291.06	291.77
$C^{17}H^{36}$	104	309.0	308.88	309.46
$C^{18}H^{38}$	110	326.9	326.70	327.14
$C^{19}H^{40}$	116	344.7	344.52	344.82
$C^{20}H^{42}$	122	362.5	362.34	362.51
$C^{21}H^{44}$	128	380.3	380.16	380.19
$C^{22}H^{46}$	134	398.3	398.00	397.87
$C^{23}H^{48}$	140	416.2	415.80	415.56
$C^{24}H^{50}$	146	434.1	433.62	433.24
$C^{27}H^{56}$	164	487.4	487.08	486.29
$C^{31}H^{64}$	188	558.4	558.36	557.02
$C^{32}H^{66}$	194	576.2	576.18	574.70
$C^{35}H^{72}$	212	629.5	629.64	627.75

16. Nous avons montré, dans les pages précédentes, qu'on peut établir une grande analogie géométrique entre les faits concernant la structure cristalline, le polymorphisme, les relations morphotropiques, etc., et les assemblages homogènes serrés de sphères; la constatation de cette analogie est basée, dans cette communication, sur la représentation de structures cristallines comme arrangements d'équilibre de systèmes de forces centrales considérés comme atomes, et elle conduit à la démonstration de la loi des **volumes de valence.**

L'analogie est si parfaite et d'un caractère si étendu qu'elle justifie un développement de l'application des mêmes principes.

Nous avons représenté [1] les configurations d'un système d'assemblages homogènes serrés, formés de sphères de volumes 1 et 4, présentes en des proportions indiquées par les compositions des paraffines C^nH^{2n+2}, un assemblage correspondant à chaque paraffine normale, secondaire ou tertiaire. Le nombre des assemblages correspond au nombre des hydrocarbures, et tous ont le même caractère géométrique; chaque assemblage est géométriquement divisible en unités correspondant par leur composition à une molécule d'hydrocarbure et présentant une configuration qui s'accorde parfaitement avec la conception stéréochimique généralement acceptée pour la configuration moléculaire. La confi-

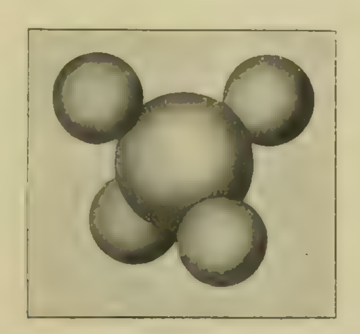


Fig. 10.

guration ainsi obtenue pour la molécule de méthane est représentée figure 10. Il y a deux façons de partager géométriquement l'assem-

[1] *Trans. Chem. Soc.*, t. XCVII, 1910, p. 1118.

blage de l'éthane; elles conduisent aux deux espèces de configurations représentées dans la figure 11 (*a* et *b*); ainsi est indiquée

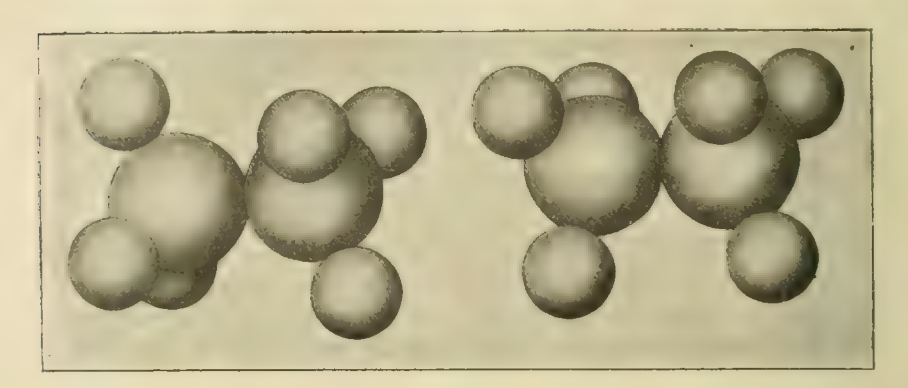


Fig. 11.

une analogie avec la doctrine de van't Hoff de la rotation libre des atomes de carbone du méthyle.

Des systèmes d'assemblages homogènes serrés, correspondant par leur composition et leur nombre aux hydrocarbures éthyléniques et acétyléniques, C^nH^{2n} et C^nH^{2n-2}, ont également été décrits; chacun d'eux contient un élément de structure géométrique correspondant à la présence d'une soudure éthylénique ou acétylénique, et est géométriquement subdivisible en unités qui ont la configuration indiquée par les considérations stéréochimiques.

Bien que nous ne disposions que de peu de données relatives aux hydrocarbures non saturés et de leurs dérivés simples, elles s'accordent toutes avec les dimensions des assemblages dont nous venons de parler; mais, comme les dérivés des hydrocarbures aromatiques ont été examinés plus complètement au point de vue cristallographique, il peut être utile de revoir à la lumière de notre hypothèse fondamentale les conclusions qui ont été déduites à propos du benzène et de ses dérivés.

On peut construire deux assemblages homogènes et serrés de sphères, composés de nombres égaux de sphères de volume 4 et de volume 1, et qui sont subdivisibles en unités de composition C^6H^6, ayant la configuration représentée dans la figure 12. L'un des deux (*a*), qui dérive par substitution de l'assemblage hexagonal

le plus compact de sphères toutes égales, et a les paramètres d'équivalence $x, y, z = 3,101, 3,480, 2,780$, est déduit de la forme cristalline orthorhombique du benzène même, avec

$$a : b : c = 0,891 : 1 : 0,799.$$

dans cet assemblage des unités moléculaires de l'espèce représentée figure 12, se superposent en colonnes comme l'indique la

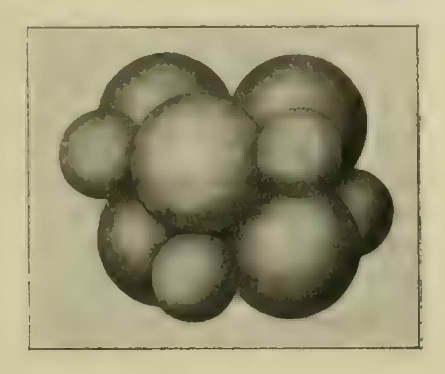


Fig. 12.

figure 13, qui montre la dimension z. L'autre assemblage, dérivé de l'assemblage cubique le plus compact de sphères égales, ne

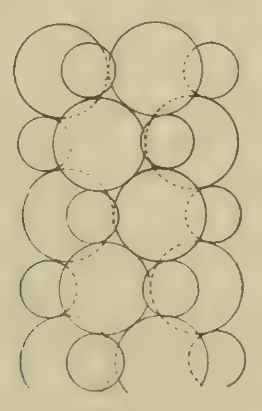


Fig. 13.

contient pas ces colonnes droites, composées de couches, à arrangement triangulaire, de trois sphères de carbone d'orientations

opposées : dans cet assemblage, la dimension z serait un peu plus petite que dans l'autre, savoir 2,6 au lieu de 2,78.

Lorsqu'on examine les données relatives à un grand nombre de dérivés du benzène, on voit que, parmi les paramètres d'équivalence, il y a des valeurs qui se rapprochent de la valeur $z = 2,780$ pour le benzène. Le Tableau VII donne les rapports des axes pour un certain nombre de sels, orthorhombiques et monocliniques, des acides picrique et styphnique, étudiés par Jerusalem [1], ainsi que les paramètres d'équivalence qui en ont été déduits par le calcul ; dans divers cas, comme cela a été indiqué, une des dimensions axiales a été divisée ou multipliée par un nombre simple, 2 ou 4, avant de calculer les paramètres d'équivalence.

On voit que, dans chacun de ces cas, il revient une valeur qui se rapproche de la valeur importante de z pour l'un ou l'autre des assemblages ci-dessus représentant le benzène. De ces exemples et d'un grand nombre d'autres il a été conclu que, dans le passage du benzène à l'un de ses dérivés simples, l'édifice cristallin s'ouvre dans certaines directions pour inclure d'une façon serrée les groupes substitués et que dans l'une des directions, comme celle pour laquelle $z = 2,780$, la dimension subsiste sans grande altération dans la substitution.

Diverses séries de dérivés sulfoniques du benzène, très intuitives, ont été étudiées par Armstrong et Rodd [2] ; ces auteurs ont de nouveau obtenu des résultats qui sont tout à fait d'accord avec la conclusion que le noyau benzénique de la figure 12 existe dans les structures cristallines des dérivés, et ils ont pu montrer, avec une certaine précision, de quelle façon les parties constituantes de la molécule sont distribuées à travers la structure cristalline.

---

(1) *Trans. Chem. Soc.*, t. XCV, 1909, p. 1312.

(2) *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. LXXXVII, 1912, p. 204 ; t. LXXXIX, 1913, p. 292.

TABLEAU VII.

Substance.	$a : b : c$.	Multiples choisis.	W.	$x : y : z$.	β.
Picrate d'ammonium......	1.8914 : 1 : 1.3871	»	56	5,251 : 2,776 : 3,852	90°
» de dimethylamine.	1.9222 : 1 : 0,90049	$2c$	68	5.186 : 2.698 : 4.859	90°
» de monoéthylamine	2.2768 : 1 : 1.5350	»	68	6,126 : 2.691 : 4.130	92°27'20"
» de triethylamine..	2.9752 : 1 : 1.5751	»	92	8.026 : 2.698 : 4.249	90°
» de tetraethylammonium...........	2.9909 : 1 : 1.6075	»	104	8.337 : 2.788 : 4.481	92°55'20"
» d'aniline..........	3.7220 : 1 : 2.1048	$\frac{a}{2}$	84	5.163 : 2.782 : 5,855	92°47'50"
» de naphtaline.....	2.3582 : 1 : 4.1816	$\frac{c}{2}$	98	6,401 : 2.715 : 5,679	96°48'
$C^6H^2(NO^2)^3, C^{10}H^8$.......	2,3170 : 1 : 4.0961	$\frac{c}{2}$	96	6,327 : 2.731 : 5.593	96°36'
Acide styphnique.........	1.7321 : 1 : 1.3890	»	52	4.825 : 2,786 : 3.869	Hexagonal
Styphnate de monoéthylamine..................	0.5232 : 1 : 0,3716	$\frac{b}{4}$	64	5.785 : 2.764 : 4,109	76°55'50"
Styphnate de diéthylamine.	2.9505 : 1 : 1,2606	»	70	7.849 : 2,660 : 3.354	91°26'20"
Styphnate de trimethylamine..................	2.9160 : 1 : 1.3491	»	76	7.824 : 2.683 : 3.621	90°

17. On peut objecter à la configuration solide de la molécule du benzène représentée dans la figure 12, que, bien qu'elle satisfasse aux conditions indiquées par l'isomérie des dérivés du benzène, elle exige que certains types de dérivés du benzène, comme C^6H^4XY et d'autres, aient des configurations moléculaires énantiomorphes et que par conséquent il faut que ces dérivés soient optiquement actifs à l'état liquide; or on n'a découvert aucun cas d'activité optique de ce genre.

L'examen des assemblages attribués au benzène montre que chacun d'eux peut être décomposé géométriquement, de deux façons, en unités de constitution C^6H^6, et que chaque mode de partage fournit une unité moléculaire de même configuration. Ainsi, dans l'assemblage d'origine hexagonale contenant des colonnes de sphères comme le montre la figure 13, chaque couche de la colonne consiste en trois atomes de carbone et trois atomes d'hydrogène, et la décomposition peut accoupler la première couche et la seconde, la troisième et la quatrième, etc., ou bien la

seconde et la troisième, la quatrième et la cinquième, etc., pour former ainsi des molécules complètes. L'inspection de la figure 14

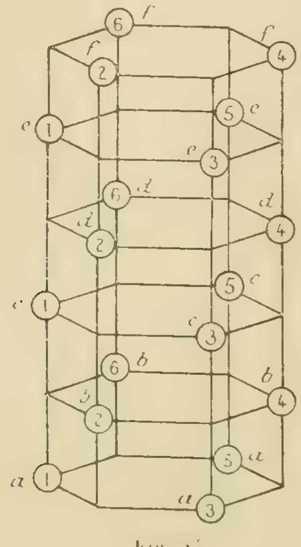


Fig. 14.

montre que chacune de ces méthodes de décomposition fournit des molécules d'un dérivé disubstitué C^6H^4XY, d'une seule configuration énantiomorphe, et que si les deux espèces de décomposition se présentent dans diverses parties de la structure, il en résulte le produit compensé extérieurement.

Que dans ces conditions l'analogie géométrique existe toujours, cela semble indiqué, parce que cette façon de considérer la décomposition suggère une raison pour le fait que les orthodérivés et les paradérivés du benzène ont beaucoup de caractères communs, mais diffèrent fortement des métadérivés (¹).

Un très puissant argument en faveur de cette manière de voir est tiré de l'étude de la tautomérie. Ainsi, lorsqu'on étudie l'assemblage homogène qui convient au phloroglucinol, le 1:3:5-trihydroxybenzène, on distingue deux modes de décomposition qui fournissent, comme unités moléculaires, des groupes de configurations différentes; la configuration de l'un de ces groupes cor-

(¹) *Trans. Chem. Soc.*, t. LXXXIX, 1906, p. 1696.

respond à celle du 1 : 3 : 5-trihydroxybenzène, tandis que l'autre représente le 1 : 3 : 5-trikétohexaméthylène. Ce sont là les deux formes tautomères du phloroglucinol et l'on peut les déduire par les deux méthodes de décomposition du même assemblage. On peut donc définir la tautomérie comme l'existence de deux méthodes de décomposition d'un assemblage serré homogène en unités moléculaires de même composition, mais de constitutions différentes.

Nous avons une preuve directe de cette définition. Dans divers cas où il est possible d'isoler les deux formes tautomères et de les soumettre séparément à l'examen, — cas de desmotropie —, des mesures cristallographiques ont été faites. Puisque les deux configurations de l'unité obtenue par la décomposition de l'assemblage qui convient à la substance tautomère sont déduites séparément d'un seul assemblage, elles doivent pouvoir être réunies de nouveau en produisant le même assemblage; de même les deux espèces de configurations d'une substance desmotrope doivent être capables d'être réunies pour former deux assemblages ayant presque identiquement la même structure et les mêmes dimensions. On doit donc pouvoir trouver une relation morphotropique étroite entre les formes cristallines des deux substances formant une paire de substances desmotropes; l'exemple suivant cité par Glover et Lowry [1] suffira pour montrer que la similitude attendue existe effectivement :

Substance.	Système cristallin.	$a : b : c$.
Benzoylcamphre énolique......	orthorhombique	0,6733 : 1 : 1,0086
Benzoylcamphre cétonique......	»	0,7570 : 1 : 1,00[illegible]

[1] *Trans. Chem. Soc.*, t. CI, 1912, p. 1910.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS

SUR LA STRUCTURE DES CRISTAUX

ET

L'ANISOTROPIE DES MOLÉCULES.

DIMORPHISME DU CARBONATE DE CALCIUM.

Par M. M. BRILLOUIN.

1. Deux modes principaux de raisonnements sont utilisés par les physiciens contemporains quand ils cherchent à rattacher la structure des cristaux aux propriétés de la molécule chimique.

Le premier, généralement préféré par les physico-chimistes, est plus particulièrement géométrique et ne fait intervenir que la notion d'encombrement, ou de volume et de forme de la molécule; généralement même la molécule perd toute individualité, et le cristal est considéré comme une agglomération de sphères atomiques impénétrables et contiguës; la composition centésimale intervient pour distribuer régulièrement les atomes en proportion convenable; mais les atomes sont supposés entassés sous le minimum de volume total, ou à peu près, sans que rien indique de quelle molécule tel atome fait partie, étant aussi proche des atomes de la même molécule que des atomes d'une autre. Habilement maniée, cette hypothèse a conduit à quelques résultats intéressants; mais pour qu'elle ait une signification géométrique simple et claire, il faudrait qu'elle pût se développer en adoptant pour chaque atome un volume indépendant de la combinaison dont il fait partie. Il ne semble pas que tel soit le cas.

L'autre mode de raisonnement, généralement préféré des géomètres, conserve à la molécule toute son individualité. Tous les atomes constituants sont supposés réunis dans un volume très petit par rapport à la maille moléculaire. Ce sont les actions

mutuelles à distance qui maintiennent les molécules éloignées, et les caractères généraux que le premier mode de raisonnement attribue à l'ensemble des volumes des atomes appartiennent ici aux figures à l'aide desquelles on peut se représenter le champ dynamique d'action mutuelle des molécules. Les difficultés du raisonnement analytique obligent à supposer les molécules extrêmement petites par rapport aux distances qui les séparent.

Au point de vue de la localisation des atomes, les deux hypothèses sont ainsi aux deux extrêmes.

Elles diffèrent aussi beaucoup à un autre point de vue. Dans la première hypothèse, toute la représentation se fait facilement dans l'espace ordinaire, à trois dimensions; l'atome, la molécule sont caractérisés par l'espace qu'ils occupent, sans se préoccuper des autres atomes ou molécules; du moins, l'emploi de l'hypothèse exige qu'il en soit ainsi, à moins de tomber dans des subtilités inquiétantes. Au contraire, dans la seconde hypothèse, il est impossible de caractériser dynamiquement une molécule sans dire en même temps avec quelle autre molécule on la met en rapport; il faut connaître l'énergie mutuelle des deux molécules, et, jusqu'à présent, on ne sait pas définir (comme pour la gravitation universelle) cette énergie mutuelle de manière à y mettre en évidence par un produit de deux coefficients spécifiques l'influence des deux substances en présence, et il n'est même pas probable que cela soit possible. Cette énergie mutuelle dépend d'une variable, la distance, si les deux éléments sont isotropes; de deux variables (distance et un angle) si l'un des éléments est isotrope, et l'autre de révolution; de trois variables (distance et deux angles) si l'un des éléments est isotrope et l'autre anisotrope comme un solide; enfin, de plus de trois variables dans tous les autres cas. Ainsi, dans l'hypothèse encore simple, où, aux distances moléculaires, l'énergie mutuelle n'est pas plus compliquée que celle de deux solides anisotropes, on ne peut pas se la représenter dans un espace à trois dimensions. Fixant l'orientation d'une des molécules, nous pouvons dans l'espace qui l'entoure fixer seulement le centre de la seconde molécule, dont les axes peuvent encore prendre des orientations arbitraires; de là en chaque point du champ spatial qui environne une molécule, une triple infinité de valeurs de l'énergie. Il est donc impos-

sible de se représenter l'énergie mutuelle de deux molécules anisotropes dans un espace à trois dimensions. De là une difficulté à utiliser, sans erreurs graves, le sens géométrique, et aussi à manier l'outil analytique. C'est encore bien pire si l'on admet pour chaque molécule des libertés de déformation interne.

Malgré ces difficultés de maniement, c'est cette hypothèse seule qui me paraît avoir le degré de complexité qu'exige la nature des choses; mais on ne sera pas étonné que l'ignorance actuelle de la forme de l'énergie mutuelle laisse subsister une indétermination considérable dans les conséquences qu'on peut obtenir par ce mode de raisonnement.

Les hypothèses ingénieuses et souvent suggestives, mais incontestablement partielles, qui ont cours depuis quelques années sur la constitution électronique des atomes, sont encore, à mon avis, beaucoup trop arbitraires pour qu'il soit à propos d'entreprendre des calculs précis avec l'une d'elles; et il n'y aurait rien à gagner en maniabilité des équations générales.

Je me bornerai à indiquer, dans les pages suivantes, quelques tentatives faites en me plaçant au point de vue dynamique pour essayer de tirer des propriétés des substances polymorphes quelques indications sur les propriétés de la molécule qui les constitue.

2. L'étude des substances polymorphes a été poursuivie par les minéralogistes, en se basant surtout sur des considérations cristallographiques, tirées de l'observation des groupements cristallins, des macles naturelles ou artificielles, etc. C'est à un point de vue un peu différent que je me placerai dans cette note. Parmi les propriétés physiques des corps, il en est qu'on sait être caractéristiques de la molécule et pour lesquelles on sait remonter avec quelque certitude des propriétés du corps à celles de la molécule; ce sont les propriétés qui sont régies par des relations linéaires entre deux vecteurs : influence électrique, influence magnétique (sans hystérèse), propagation de la lumière. On peut utiliser ces propriétés pour la recherche des orientations moléculaires dans les différentes formes cristallines d'une même substance et chercher ensuite dans quelle mesure les orientations ainsi définies conviennent pour la représentation des pro-

priétés plus compliquées, telles que l'élasticité des cristaux et les propriétés électriques et magnétiques.

La molécule chimique telle que la définiraient la cryoscopie ou les densités de vapeur, pour les corps auxquels ces méthodes expérimentales sont applicables, est certainement l'élément le plus simple qui puisse être commun aux deux édifices cristallins.

La symétrie du champ d'action *mécanique* d'une molécule sur une autre de même espèce peut être beaucoup plus élevée que la symétrie de constitution *chimique* de la molécule ; et il n'y a aucune raison qui impose l'obligation de regarder l'élément commun à deux formes cristallines différentes d'une même substance comme formé d'une même association de plusieurs molécules [1].

Ces molécules peuvent former des édifices cristallins différents, inégalement stables aux diverses températures, en raison de l'inégale agitation thermique qui modifie l'intensité et la symétrie du champ de force moléculaire moyen. Dans le cas le plus simple, l'élément proprement cristallin est formé par l'association d'un petit nombre de molécules, d'orientations diverses, présentant la symétrie mécanique du cristal complet ; on construit le cristal homogène en superposant en position parallèle un grand nombre de ces éléments aux nœuds d'un réseau. Mettant un nœud d'un réseau identique au réseau général au centre d'une molécule, on trouve en tous ses nœuds des molécules correspondantes, parallèles à la première. Il y a ainsi autant de réseaux s'entre-pénétrant qu'il y a de molécules distinctes dans l'élément cristallin. On passe d'un de ces réseaux à l'autre par une translation, *mais ces translations ne sont pas rigoureusement multiples les unes des autres, ou sous-multiples de la translation générale, les distances d'équilibre étant vraisemblablement modifiées par la diversité des orientations à l'intérieur de l'élément cristallin.*

Deux formes cristallines d'une même substance se distingueront par l'élément cristallin de chacune d'elles. Dans l'une, cet élément pourra se réduire à une molécule, tandis que, dans l'autre, il est constitué par 2, 3, ..., 8 molécules, ou même davantage.

---

[1] Voir note A.

Nous verrons plus loin (nº 9) que, pour diviser le réseau en éléments cristallins ayant la même symétrie que le réseau, on peut être obligé de considérer une molécule, orientée elle-même symétriquement, comme appartenant par moitié à deux éléments cristallins contigus. Il y a alors une molécule symétrique de celle-ci jouant un rôle analogue. Cette division en deux se présente pour les molécules placées sur un axe de symétrie. Pour les quatre molécules symétriques situées dans un plan de symétrie du réseau, on peut être conduit à les attribuer par quarts à quatre éléments parallélépipèdes rectangles, contigus par une arête. Enfin, on peut être conduit à attribuer par huitièmes chacune des 8 molécules symétriques à 8 éléments contigus par un sommet.

On peut probablement éviter ces subdivisions artificielles en attribuant à l'élément une forme convenable, autre que le parallélépipède, mais toujours douée de la symétrie du réseau.

L'élément cristallin paraîtra constitué d'une manière d'autant plus simple que la propriété à l'aide de laquelle on cherche à le déterminer est moins directement liée à la diversité des atomes. A ce point de vue, les figures de corrosion obtenues par attaque chimique et non par simple dissolution révèlent certainement plus de dissymétries qu'il n'en intervient dans l'équilibre mécanique du réseau [1]. En outre, les molécules peuvent sembler parallèles pour une propriété et non pour une autre, si dans la molécule même ces deux propriétés ont des orientations diverses.

3. Il semble donc qu'il faudrait d'abord étudier les propriétés mécaniques et chercher quels sont les éléments cristallins les plus simples qui puissent suffire à l'explication des propriétés mécaniques du cristal, puis, abordant les propriétés plus particulièrement atomiques, rechercher si deux éléments mécaniquement équivalents sont néanmoins différents; soit que cette différence, n'ayant *aucune* influence mécanique, se distribue au hasard dans les différents éléments, avec compensation, ou isotropie, ou coordination de révolution, suivant son orientation dans la molécule, soit que, la cristallisation ayant eu lieu dans

---

[1] *Voir* note A.

un champ actif sur cette propriété, il y ait une certaine régularité d'orientation.

Malheureusement, les propriétés mécaniques se prêtent *très mal* à cette étude, et il est jusqu'à présent impossible de remonter avec quelque vraisemblance des propriétés élastiques du milieu, même déterminées aussi complètement que l'a fait M. Voigt, aux propriétés mécaniques de l'élément cristallin, et de la molécule. Cela tient à ce que les propriétés élastiques résultent d'actions mutuelles *dont nous ignorons la loi élémentaire*, et qui s'étendent au moins à quatre ou cinq distances moléculaires [1]; une molécule subit l'action de 300 à 500 molécules qui l'entourent, ce qui rend impossible une étude de la structure fine de l'édifice.

Pour faire une tentative qui ne soit pas trop indéterminée, il faut s'adresser à des propriétés qui mettent en jeu principalement l'action d'un champ extérieur sur les molécules prises individuellement, et les réactions, suivant une loi connue, des molécules les unes sur les autres. C'est ce qui arrive pour les propriétés diélectriques, magnétiques ou optiques. Le champ moyen est un champ uniforme, ou lentement variable dans l'espace, auquel la présence des molécules ajoute une modification périodique proportionnelle au champ lui-même, et de même *maille* que le réseau. C'est par l'intermédiaire de cette réaction des molécules sur le champ que les molécules agissent les unes sur les autres. On *admet* que, même dans des domaines très inférieurs à la maille, les équations élémentaires du champ électromagnétique sont les mêmes que dans des domaines finis, ou, sous forme moins précise, que les lois de Coulomb, d'Ampère, de Faraday subsistent sans modification à cette très petite échelle [2]. Sous cette condition,

---

(1) BRILLOUIN. *Tensions superficielles et formes cristallines. Domaine d'action moléculaire* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, 1895, p. 540).

(2) Cette hypothèse, universellement admise, non seulement à l'échelle moléculaire, mais même à l'échelle électronique, me paraît incompatible, déjà à l'échelle moléculaire, avec les résultats des expériences de Mauram sur l'aimantation de couches minces de fer déposées, en l'absence de tout champ magnétique, sur la zone neutre d'un aimant très long, et aussi avec l'existence même des aimants permanents (BRILLOUIN. *Aimantation au contact et structure cristalline* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. III, 1904, p. 305)).

Mais ce n'est pas ici le lieu d'entreprendre cette discussion.

il résulte, comme on sait, des travaux de Poisson, Mossotti, Clausius [1] que

$$\frac{K-1}{K+2}\,\frac{1}{d} \quad \text{et} \quad \frac{\mu-1}{\mu+2}\,\frac{1}{d}$$

sont des combinaisons de la densité d, soit avec le pouvoir inducteur spécifique K, soit avec la perméabilité magnétique μ, dont la valeur se conserve quel que soit l'état du corps. Dans l'hypothèse électronique, H.-A. Lorentz a montré, par une discussion beaucoup plus approfondie [2], que la quantité qui se conserve est bien

$$\frac{K-1}{K+2}\,\frac{1}{d}$$

dans un corps cristallisé suivant un réseau cubique, les molécules identiques et identiquement orientées occupant les nœuds du réseau; il a donné aussi de bonnes raisons d'admettre qu'il en est de même pour un corps isotrope. Mais, pour un corps anisotrope, Lorentz a toujours insisté sur le caractère approximatif de cette relation; la relation complète est

$$(1)\qquad \frac{K_1-1}{(1+\sigma_1)K_1+2-\sigma_1}\,\frac{f_1}{d} = \text{const.} = \frac{4\pi}{3}e^2V^2\frac{N_A}{M_A};$$

$\sigma = \dfrac{3s}{4\pi}$,

N_A = nombre d'Avogadro,

M_A = masse moléculaire (molécule-gramme) chimique du corps,

V = vitesse de la lumière,

e = charge électrique d'un électron (unités électromagnétiques),

s = terme correctif de Lorentz,

dans chaque direction principale 1, 2, 3 d'un corps dont la maille est un parallélépipède rectangle, en supposant que les nœuds sont occupés par des molécules parallèles, n'ayant qu'un électron mobile; la molécule a les mêmes plans de symétrie électrique que

(1) CLAUSIUS, Mémoires relatifs à la théorie mécanique de la chaleur, traduits par Folie; addition de 1866 au Mémoire X, p. 95 et 103 de la traduction (1re édition).

(2) H.-A. LORENTZ, *La théorie électromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants*, 1892, p. 108-111 et 131-135.

le réseau pour les composantes f_1, f_2, f_3 de la force quasi élastique qu'elle exerce sur l'électron.

Nuls séparément pour le réseau cubique, les termes correctifs $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sont probablement petits (mais *peut-être* pas très petits) séparément. On montre facilement que, en *admettant* la loi de Coulomb aux distances moléculaires, ce sont des nombres purs, caractérisant la forme de la maille, mais indépendants de ses dimensions absolues (¹).

Pour une constitution plus compliquée du milieu, la formule correcte se complique aussi et contient des coefficients qui dépendent non seulement de la molécule, comme f_1, f_2, f_3, et de la forme du réesau, comme $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, mais aussi de la constitution de l'élément cristallin en molécules; elle devient donc inutilisable *en toute rigueur*, mais la comparaison entre la formule simple et l'expérience est déjà assez bonne pour qu'on puisse raisonnablement l'employer dans une première exploration.

Il résulte des travaux de H.-A. Lorentz que les mêmes considérations s'appliquent en optique, en remplaçant le pouvoir inducteur spécifique par le carré de l'indice de réfraction et comparant les expressions (¹) relatives à une même couleur, pour laquelle le corps est transparent.

On trouvera, dans le livre de M. Chéneveau sur *Les propriétés optiques des solutions* (Gauthier-Villars, 1913), d'innombrables comparaisons relatives aux liquides purs ou mélangés, montrant le degré de concordance très satisfaisant de la formule simple avec l'observation, malgré des écarts observables et certains, sensibles surtout en passant de l'état liquide à l'état solide (²).

La concordance tout à fait satisfaisante des formules relatives à la théorie générale de la dispersion et de l'absorption de la lumière, fondées sur les mêmes considérations, avec les indices observés, est bien visible dans les nombreux tableaux du petit livre de M. A. Goldhammer : *Dispersion und Absorption des Lichtes* (Teubner, 1913). Bien entendu, les coefficients de la réaction quasi élastique et quasi visqueuse sont traités dans cette comparaison comme des constantes arbitraires, qu'aucune con-

(¹) *Voir* note B.
(²) *Voir* note C.

sidération théorique ne permet actuellement de définir *a priori* : on les choisit de manière à obtenir le meilleur accord avec l'expérience, tant pour la dispersion que pour l'absorption.

4. Dans les théories relatives aux liquides ou aux solides isotropes, ces réactions quasi élastiques et quasi visqueuses sont traitées comme isotropes. Il n'est pas permis de conclure du succès des formules théoriques que ces réactions soient individuellement isotropes; l'isotropie expérimentale peut résulter uniquement de la distribution apparente isotrope de molécules individuellement anisotropes. C'est ce que montre très bien la double réfraction électrique de Kerr, et l'accord de la théorie développée à ce point de vue par M. Langevin (1) avec les expériences de MM. Cotton et Mouton.

Je crois utile de rappeler ici les arguments, déjà bien vieux, favorables à l'anisotropie optique de la molécule elle-même. La question importante est celle-ci : dans quelle mesure les propriétés électriques, optiques ou magnétiques d'un corps dépendent-elles de la structure discontinue du corps et des propriétés individuelles de la molécule ?

Pour la dispersion de la lumière, l'influence de la structure est tout à fait secondaire; c'est ce qu'a montré péremptoirement lord Kelvin en 1883 dans une conférence à l'Institution Royale (2). La théorie proposée par Cauchy, mise sous la forme qui donnerait à la structure le maximum possible d'influence (3), exigerait qu'il n'y eût pas plus de 6 à 8 molécules réfringentes par longueur d'onde dans les verres ou le sulfure de carbone (au lieu de 450 à 500 en réalité) pour fournir la dispersion de ces corps transparents. Nous savons en outre que la structure est incapable d'expliquer l'absorption, la dispersion anomale, etc.

Cela étant, il paraît très douteux non seulement que la structure doive suffire à expliquer la double réfraction, mais même

(1) LANGEVIN, *Sur les biréfringences électrique et magnétique* (*Le Radium*, t. VII, 1910, p. 249).

(2) *The size of atoms. Popular lectures and addresses* (London, Macmillan), p. 147, voir p. 184 et 193. (Traduction française, Paris, Gauthier-Villars.)

(3) BADEN POWELL, *View of the Undulatory Theory as applied to the Dispersion of Light*, 1841.

qu'elle y doive jouer un rôle important. Mallard, dans son *Traité de Cristallographie* (t. II, 1884, p. 495 et suiv.), en a donné les raisons qui m'ont toujours paru convaincantes. Malgré la forme un peu vieillie du langage, je crois intéressant d'en faire ici une citation :

« *Indépendance entre la biréfringence et les paramètres cristallographiques.* — La loi de Gladstone, dont l'exactitude approchée n'est pas douteuse, démontre clairement qu'un corps réfringent est formé de molécules réfringentes plongées dans un milieu non réfringent, c'est-à-dire dans l'éther lumineux du vide. Il est clair que la même conséquence doit s'appliquer aux milieux biréfringents et que ceux-ci sont formés de molécules biréfringentes plongées dans l'éther. Chaque molécule doit donc être considérée comme un petit corps biréfringent, dont les propriétés optiques sont déterminées « par un certain ellipsoïde » (semblable à celui du cristal quand les molécules sont parallèles)....

» Il doit nécessairement en résulter qu'il n'y a pas de relation directe entre la double réfraction et les paramètres cristallographiques. Or, c'est précisément ce que les faits montrent avec la plus entière évidence, ainsi que nous allons le faire voir par quelques exemples....

» Parmi les substances cristallisant dans le système rhombique, il en est un très grand nombre dont la maille parallélépipédique du réseau est un prisme droit ayant pour base un rhombe de 120° ou voisin de 120°. Le réseau possède alors rigoureusement ou à peu près la symétrie sénaire. S'il y avait un rapport direct entre la structure du réseau et la forme de l'ellipsoïde optique, celui-ci devrait être, dans toutes ces substances, rigoureusement ou à peu près de révolution autour de l'axe sénaire du réseau. Or, il n'en est rien; les deux axes de l'ellipsoïde perpendiculaires à cet axe sénaire sont toujours inégaux. Dans bien des cas même, la différence entre ces deux axes de l'ellipsoïde n'est pas la plus petite possible, c'est-à-dire que la bissectrice aiguë ne coïncide pas avec l'axe sénaire « du réseau ». Suivent des exemples probants.

» Toutefois, on ne peut pas dire que l'indépendance entre les paramètres cristallographiques et les paramètres optiques soit

absolument complète, car les uns et les autres sont régis par une même cause, qui est la forme et la nature de la molécule.... »

Relations entre la biréfringence et la composition chimique (p. 498-500). — ... Il y a donc des atomes dont l'action sur la biréfringence est presque identique; d'autres atomes, au contraire, dont l'action sur les paramètres cristallographiques est presque la même, exercent des actions très différentes sur la double réfraction. »

Cette discussion de Mallard établit, à mon avis, que la biréfringence est principalement due à l'anisotropie de la molécule; *pour les calculs numériques sur le spath et l'aragonite, j'admettrai que l'orientation de la molécule par rapport au réseau a seule une influence, mais que la symétrie du réseau et la grandeur des paramètres cristallographiques n'ont aucune influence.* C'est une hypothèse certainement excessive, mais qui permet de faire des calculs bien définis.

5. Lorsqu'il existe une relation linéaire entre deux propriétés vectorielles de la molécule, on effectue facilement le changement d'orientation des axes de référence. Désignons par 1, 2, 3 les directions principales de la molécule, qui font avec les axes x, y, z, auxquels est rapporté le milieu, des angles ayant pour cosinus $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$; $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$; $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$. Rapportés aux axes principaux, les coefficients sont k_1, k_2, k_3; rapportés aux axes x, y, z, ils deviennent

$$(2)\quad \begin{cases} k_{xx} = \alpha_1^2 k_1 + \alpha_2^2 k_2 + \alpha_3^2 k_3, \\ k_{xy} = k_{yx} = \alpha_1 \beta_1 k_1 + \alpha_2 \beta_2 k_2 + \alpha_3 \beta_3 k_3, \end{cases}$$

avec trois relations invariantes entre les k_{xx}, ..., dont une seule nous est utile :

$$k_{xx} + k_{yy} + k_{zz} = k_1 + k_2 + k_3.$$

Si l'élément cristallin se compose de n molécules diversement orientées, on aura pour une quelconque d'entre elles, de numéro p,

$$M_x^p = k_{xx}^p E_x^p + k_{xy}^p E_y^p + k_{xz}^p E_z^p, \qquad \ldots$$

et pour le moment total de l'élément cristallin

$$\sum_p M_x^p = \sum_p k_{xx}^p E_x^p + \sum_p k_{xy}^p E_y^p + \sum_p k_{xz}^p E_z^p, \qquad \ldots.$$

en appelant

$$E_x^p, \quad E_y^p, \quad E_z^p$$

la force électrique au point où se trouve la molécule p.

On peut regarder cette force comme se composant d'une partie moyenne commune à toutes les molécules (qui provient d'un champ extérieur commun et du moment moyen des éléments complets) et d'une partie variable avec p (qui provient de l'excès du moment des molécules les plus voisines sur le moment moyen d'une molécule). Je *supposerai* que cette seconde partie est assez petite pour qu'on ait encore une approximation utilisable, quoique grossière, en la négligeant; on pourra alors écrire

$$\sum_p M_x^p = E_x \sum_p k_{xx}^p + E_y \sum_p k_{xy}^p + E_z \sum_p k_{xz}^p, \qquad \ldots;$$

d'où, pour les valeurs moyennes,

$$\overline{k}_{xx} = \frac{1}{n} k_1 \sum_p (\alpha_1^p)^2 + \frac{1}{n} k_2 \sum_p (\alpha_2^p)^2 + \frac{1}{n} k_3 \sum_p (\alpha_3^p)^2;$$

$$\overline{k}_{xy} = \frac{1}{n} k_1 \sum_p (\alpha_1^p \beta_1^p) + \frac{1}{n} k_2 \sum_p (\alpha_2^p \beta_2^p) + \frac{1}{n} k_3 \sum_p (\alpha_3^p \beta_3^p),$$

et en particulier

(I) $$\overline{k}_{xx} + \overline{k}_{yy} + \overline{k}_{zz} = k_1 + k_2 + k_3.$$

Cette condition est nécessaire, mais non suffisante, pour que la partie périodique de la force électrique soit négligeable. Je la prendrai comme critérium nécessaire dans chaque cas particulier.

Les $\overline{k}_{xx}$ ne sont pas eux-mêmes donnés directement par l'observation; ils sont rattachés aux coefficients K observés par la formule

$$\frac{4\pi}{3} N \overline{k}_{xx} = \frac{K_x - 1}{K_x(1 + \sigma_x) + 2 - \sigma_x}$$

si les axes x, y, z sont les axes principaux du milieu. Les σ_x, σ_y, σ_z sont des nombres qui dépendent de l'écart entre le réseau réel et un réseau cubique. Ces nombres peuvent être calculés pour un réseau à trois plans de symétrie orthogonaux dont les nœuds sont occupés par des molécules isotropes, et ils ne sont pas aussi

petits qu'on pourrait le désirer [1]. Mais pour des molécules anisotropes non parallèles, dont on cherche la disposition dans l'élément cristallin, ces nombres σ ne peuvent pas être calculés à l'aide des seuls paramètres en laissant inconnues les diverses orientations moléculaires. Une seule hypothèse, évidemment grossière, permet d'aller plus loin, c'est celle qui les traite comme négligeables :

J'appliquerai donc à chaque axe séparément la formule simple de Lorentz

(1) $$\frac{4\pi}{3} N \bar{k}_{xx} = \frac{K_x - 1}{K_x + 2}.$$

6. Cela posé, on cherchera s'il y a des raisons d'admettre, dans l'une des formes cristallines de la substance polymorphe, une distribution particulièrement simple des orientations moléculaires. *Pour qu'il ne soit pas absurde de supposer les molécules toutes parallèles dans l'un des cristaux, il faut que les valeurs extrêmes de $\bar{k}_{xx}, \bar{k}_{yy}, \bar{k}_{zz}$ appartiennent à ce même cristal;* car tout écart du parallélisme donne des valeurs principales moyennes comprises entre les extrêmes des molécules parallèles. Il peut arriver ainsi que l'hypothèse du parallélisme et par conséquent de l'élément cristallin monomoléculaire ne soit admissible pour aucune des formes cristallines de la substance. Mais même lorsqu'elle est admissible en raison du phénomène étudié, il peut arriver que d'autres phénomènes conduisent à en préférer une autre.

Quoi qu'il en soit, dans chaque cas, la symétrie de la forme cristalline limite le champ des hypothèses possibles, en apprenant qu'à chaque molécule d'orientation déterminée en correspondent un certain nombre d'autres par raison de symétrie. On construit ainsi facilement l'élément cristallin *le moins indéterminé* compatible avec la symétrie. On peut, s'il est nécessaire à d'autres égards, doubler, tripler, ... l'indétermination de l'élément cristallin.

Ayant adopté une constitution *déterminée* de l'élément d'un des cristaux, on pourra déduire, des orientations moléculaires

[1] *Voir* note B.

adoptées et des coefficients k mesurés, les k_1, k_2, k_3 caractéristiques d'une molécule isolée. Les $\bar{k}_{x\alpha}$, $\bar{k}_{yy}$, $\bar{k}_{zz}$ mesurés sur le deuxième cristal fournissent alors trois relations entre les k moléculaires et les quantités qui définissent les orientations moyennes. Si la symétrie rattache toutes les orientations nécessaires à celle d'une seule molécule, il y a seulement trois quantités indépendantes à calculer pour tout définir, et les trois équations obtenues y suffisent. Mais s'il y a plus d'une molécule d'orientation arbitraire dans l'élément cristallin minimum, ces trois relations ne suffisent pas, et le phénomène étudié ne donne pas complètement la constitution du deuxième cristal qui résulte de la constitution admise pour le premier.

7. *Application.* — La seule substance pour laquelle j'ai trouvé des données suffisantes est le carbonate de chaux, à l'état de *spath rhomboédrique*, et d'*aragonite orthorhombique*.

Magnétisme. — La susceptibilité magnétique a été étudiée au laboratoire de M. Voigt et a été rapportée au gramme (et par conséquent au même nombre de molécules) :

	x.	y.	z.
Spath.....	$-3.64.10^{-7}$	$-3.64.10^{-7}$	$-4,06.10^{-7}$
Aragonite ..	$-3.92.10^{-7}$	$-3.87.10^{-7}$	$-4,44.10^{-7}$

Ces valeurs sont tellement petites que la réaction magnétique des molécules les unes sur les autres est tout à fait négligeable. Il semble donc que les formules (1) devraient s'appliquer rigoureusement. Malheureusement, quelle qu'en soit la cause (traces de fer dans le spath par exemple), toutes les valeurs relatives au spath sont inférieures séparément à celles de l'aragonite, et la différence du total ($-11,34.10^{-7}$ pour le spath et $-12,23.10^{-7}$ pour l'aragonite) est trop grande pour qu'on puisse essayer de remonter aux propriétés de la molécule.

L'écart entre les k extrêmes un peu plus grand (0,57) pour l'aragonite que pour le spath (0,42) conduirait à supposer que les axes magnétiques des molécules sont plus voisins du parallélisme dans l'aragonite que dans le spath, mais le critérium (1) étant en défaut, on ne peut guère se fier à cette indication.

Électricité. — Le pouvoir inducteur spécifique d'un grand nombre de cristaux a été étudié par M. Schmidt pour des oscillations hertziennes de 75^{cm} de longueur d'onde [1]. Les meilleures mesures ont donné pour un échantillon de spath et pour deux échantillons d'aragonite les résultats suivants :

	K_x.	K_y.	K_z.
Spath........................	8,50	8,50	8,00
Aragonite (de Hongrie).....	9,80	7,68	6,55
Indices de réfraction........	1,6803	1,6855	1,5298
Aragonite (de Westphalie)..	9,80	7,70	6,55
Indices de réfraction........	1,6804	1,6852	1,5302

Les indices de réfraction mesurés sur les échantillons eux-mêmes (raie D) donnent un exemple typique du désaccord entre les propriétés optiques et les propriétés électriques.

Ce ne sont évidemment pas les mêmes électrons qui interviennent, il faut qu'il y ait dans la molécule un électron (ou plus exactement un mode de déformation du système) particulièrement mobile.

De ces valeurs de K, on tire pour

$$\frac{K-1}{K+2}\,\frac{1}{d}$$

les valeurs suivantes :

	d.	Axe x.	y.	z.	Total.
Spath.........	2,72	0,2625	0,2625	0,2575	0,7825
Aragonite......	2,93	0,2545	0,236	0,2215	0,7120

Le critérium (I) n'est pas satisfait. L'écart relatif $\frac{1}{10}$ ne semble pas attribuable à des erreurs de mesure. Il est plus probable que l'écart est dû à l'influence, non négligeable, du réseau. Malgré cette circonstance qui empêche de poursuivre les calculs numériques, on peut faire quelques remarques curieuses. Les valeurs relatives au spath sont presque égales (différence relative $\frac{1}{50}$ seulement) *et supérieures à la plus grande* de l'aragonite. L'écart relatif dans l'aragonite est considérable (1/[illegible]) : il semble donc certain que, pour la déformation électrostatique, les molécules

(1) *Ann. d. Phys.*, t. IX, 1902, p. 919.

de l'aragonite sont plus près du parallélisme que celles du spath : les valeurs relatives au spath devraient alors être un peu inférieures à la moyenne 0,24 de l'aragonite, au lieu d'être supérieures à la plus grande valeur.

L'incertitude relative à l'influence du réseau rend impossible de tirer des mesures électrostatiques aucune conclusion ferme, autre que leur discordance manifeste avec les résultats des mesures optiques.

8. *Propriétés optiques.* — Les propriétés optiques sont très bien connues. Je citerai seulement ici les nombres relatifs à la raie D :

	n_x.	n_y.	n_z.	d.
Spath..............	1,6585	1,6585	1,4863	2,72
Aragonite..........	1,6859	1,6816	1,5301	2,93

Les densités ne sont pas connues avec une précision aussi grande que les indices. On en déduit pour la combinaison (I), en prenant pour k_1, k_2, k_3 les grandeurs

$$\nu_x = \frac{n_x^2 - 1}{n_x^2 + 2}\,\frac{1}{d}, \quad \ldots$$

	ν_x.	ν_y.	ν_z.	$\Sigma\nu_i$.
Spath...........	0,1355	0,1355	0,0929	0,3639
Aragonite........	0,12985	0,1292	0,10544	0,3645

L'accord des sommes est suffisant pour permettre de poursuivre.

Les valeurs extrêmes ν_1, ν_3 relatives à des molécules parallèles sont nécessairement extérieures ou identiques aux valeurs extrêmes du Tableau précédent. Ces valeurs extrêmes 0,1355 et 0,0929 appartenant toutes deux au même état, spath, *il est permis de supposer que dans le spath il y a parallélisme optique des molécules ;* cette hypothèse, étant la seule déterminée, sera seule examinée ; elle conduit à admettre que la molécule de carbonate de chaux est optiquement de révolution. Au contraire, pour l'aragonite, les valeurs extrêmes sont comprises entre les extrêmes du spath : *il n'est pas permis de supposer que les molécules soient optiquement parallèles dans l'aragonite.* Le classement de ces valeurs est assez net et le critérium de non-influence du réseau est assez exactement

satisfait, pour que cette double conclusion soit très probable. Voyons-en les conséquences.

L'aragonite a incontestablement la symétrie orthorhombique *pour les propriétés optiques*, car le plan des axes et la bissectrice aiguë sont les mêmes pour toutes les longueurs d'onde [1].

On peut construire un élément cristallin orthorhombique à l'aide de plusieurs molécules de révolution de bien des manières.

Par exemple, il suffit d'associer 8 molécules symétriquement placées dans les 8 octants, l'axe de révolution ayant pour cosinus directeurs $\pm\alpha''$, $\pm\beta''$, $\pm\gamma''$, donnés par les équations

$$0,12985 = 0,1355(1 - \alpha''^2) + 0,0929\,\alpha''^2,$$
$$0,12922 = 0,1355(1 - \beta''^2) + 0,0929\,\beta''^2,$$
$$0,10544 = 0,1355(1 - \gamma''^2) + 0,0729\,\gamma''^2.$$

L'axe de révolution de la molécule fait avec les axes cristallographiques de l'aragonite les angles

$$68°33', \quad 67°35', \quad 32°48'.$$

Cette orientation n'a pas de relation simple avec les paramètres cristallographiques de l'aragonite; mais cela n'a aucune importance. Le cristal ainsi constitué est optiquement identique à l'aragonite pour la raie D.

L'élément cristallin contient 8 molécules; leur ensemble est disposé symétriquement dans la maille orthorhombique qui les contient; on peut diviser celle-ci par ses plans de symétrie en 8 mailles *moléculaires*, mais les molécules n'occupent pas nécessairement le centre de celles-ci; les molécules non parallèles ne forment pas nécessairement une rangée rigoureuse, mais seulement approximative.

La manière la plus simple de construire le cristal avec cet élément est de mettre le centre d'un élément en chaque nœud d'un réseau parallélépipédique rectangle; les plans des joints entre les éléments contigus s'étendent sans interruption à travers tout le cristal.

On peut aussi associer autrement ces éléments (comme les assises de briques d'un mur); car les propriétés optiques ne seraient

[1] *Voir* note A.

pas changées si l'on supposait que les éléments chevauchent d'une demi-longueur d'élément, dans une ou plusieurs des trois directions principales.

9. L'élément dont la constitution vient d'être déterminée est le plus simple du système orthorhombique. Il correspond au mode *hexaédral rectangle* (dénomination du *Traité de Cristallographie* de Mallard). Trois autres modes sont possibles dans ce système.

Mode octaédral rectangle. — Dans le réseau parallélépipédique rectangle, aux sommets duquel on met 8 molécules obliques symétriques, — comme dans le mode hexaédral rectangle, — on ajoute au centre de chaque parallélépipède une molécule. Il y a trois variétés d'orientation de la molécule centrale de révolution conformes à la symétrie, suivant que son axe de révolution est parallèle à l'axe des x, des y ou des z.

Si toutes les molécules centrales ont même direction, les indices déterminent encore complètement l'obliquité commune $\pm\alpha''$, $\pm\beta''$, $\pm\gamma''$, des 8 molécules obliques. Supposons par exemple que la molécule centrale ait son axe parallèle à l'axe des z, les équations qui déterminent l'obliquité des huit autres sont :

$$0,12985 = \frac{1}{2}[0,1355(1-\alpha''^2) + 0,0929\,\alpha''^2 + 0,1355],$$

$$0,12922 = \frac{1}{2}[0,1355(1-\beta''^2) + 0,0929\,\beta''^2 + 0,1355],$$

$$0,10544 = \frac{1}{2}[0,1355(1-\gamma''^2) + 0,0929\,\gamma''^2 + 0,0929],$$

car il y a autant de molécules centrées que de molécules obliques.

On écrirait de même les équations relatives au cas où les molécules centrées ont leur axe parallèle à l'axe Ox ou à l'axe Oy.

La symétrie n'exige nullement que les molécules centrées soient toutes parallèles; on pourrait les diviser en deux ou trois groupes, parallèles chacun à l'un des axes de symétrie.

Lorsque tous les parallélépipèdes sont centrés, on ne peut pas en détacher un *élément cristallin* ayant même symétrie formé de molécules complètes; on est conduit à regarder les molécules dont l'axe de révolution est parallèle à un des axes du réseau

comme appartenant pour $\frac{1}{2}$ (sur les 6 faces), ou pour $\frac{1}{4}$ (sur les 12 arêtes), ou pour $\frac{1}{8}$ (sur les 8 sommets) aux éléments cristallins contigus. Aux 8 molécules obliques symétriques s'en rattachent ainsi $\frac{6}{2} + \frac{12}{4} + \frac{8}{8}$, en plus de la molécule centrale, soit 8 en tout. L'élément cristallin comprend ainsi 16 molécules.

On pourrait, sans inconvénient pour la symétrie, conservant toujours la molécule centrale de notre élément cristallin, supprimer, soit toutes les molécules comprises entre les faces, soit les molécules comprises entre les arêtes, soit les molécules correspondant aux sommets, soit deux de ces séries, soit les trois. Ce sont encore d'autres distributions de molécules dans lesquelles les obliquités des 8 principales sont complètement définies.

Mode hexaédral rhombique. — Conservant toujours nos 8 molécules principales symétriquement inclinées, nous pouvons, au centre des faces parallèles à un des plans de symétrie, placer 1 molécule dont l'axe soit parallèle à un des axes de symétrie : cela fait 9 variétés.

Mode octaédral rhombique. — Enfin, nous pouvons centrer les trois faces dans les mêmes conditions, ce qui donne lieu à 27 variétés.

Dans toutes ces variétés, l'obliquité commune aux 8 molécules obliques est complètement déterminée par des équations analogues à celles déjà écrites.

On peut encore, dans le mode hexaédral rhombique (prisme droit à base rhombe), se contenter de 8 molécules, situées aux 8 sommets, et dont l'axe de révolution est dans le plan de symétrie (hauteur et diagonale du rhombe). Si, par exemple, on prend le plan xy pour plan du rhombe, on trouve facilement que les molécules, dont l'axe de révolution est dans le plan xz, font avec l'axe des z un angle de $\pm 31^\circ 0'$; et celles dont l'axe de révolution est dans le plan yz, un angle de $32^\circ 52'$.

On pourrait d'ailleurs supposer que le plan du rhombe est le plan zx, ou le plan zy, ce qui donnerait deux nouveaux groupements analogues des 8 molécules, mais avec des orientations différentes.

Il semble inutile d'insister davantage. Les *données optiques*

laissent, comme on voit, une très grande latitude pour le choix des orientations moléculaires, même en se bornant aux dispositions les plus simples.

Elles n'apprennent *absolument rien* relativement aux distances moléculaires, c'est-à-dire aux paramètres cristallins, du moins au degré d'approximation, qui m'a paru seul praticable, où l'on néglige les nombres σ dans la formule de Lorentz (1).

Bien entendu, elles n'apprennent rien non plus sur l'excentricité de chaque molécule (2) dans sa maille moléculaire, qui fractionne en mailles géométriquement égales la maille de l'élément cristallin.

10. Avant d'aller plus loin, une remarque est nécessaire sur le nombre de molécules qui peuvent constituer un élément cristallin orthorhombique, de la forme la plus simple, en occupant les sommets d'un réseau de parallélépipèdes rectangles (mode hexaédral rectangle). Soient a, b, c les côtés de la maille moléculaire, et $p_1 a$, $p_2 b$, $p_3 c$ les côtés de l'élément cristallin.

1° Si p_1, p_2, p_3 sont des nombres pairs, les molécules se classent par groupes de 8, symétriquement orientées, une dans chaque octant.

2° Si l'un des nombres p est impair, il y a un plan médian dans lequel les molécules se classent en groupes de 4 symétriquement orientées dans chaque cadran. Ces molécules une fois exclues, toutes les autres se divisent en groupes de 8 symétriques.

3° Si deux des nombres sont impairs, il y a deux tels plans, et leur partie commune est une rangée, le long de laquelle les molécules se divisent en groupes de 2 symétriquement orientées.

4° Enfin, si les trois nombres p sont impairs, il y a trois plans semblables, trois rangées d'intersection semblables, et un nœud central, où se trouve une molécule qui doit avoir les trois mêmes plans de symétrie que le réseau.

11. Parmi les autres dispositions auxquelles on peut songer,

(1) *Voir* note B.
(2) *Ibid.*

une des plus simples serait la suivante : *au lieu d'être obliques, les axes de révolution seraient toujours orientés suivant un des trois axes rectangulaires du réseau;* il y aurait dans un élément cristallin, n_1 molécules dont l'axe est orienté suivant l'axe des x; n_2 suivant l'axe des y; n_3 suivant l'axe des z. Pour que cela soit possible, il faudrait d'abord qu'on puisse satisfaire, en nombres entiers pas trop grands, aux trois équations

$$n_1 0.0929 + (n_2 - n_3)0.1355 = (n_1 + n_2 + n_3)0.1985,$$
$$(n_1 - n_3)0.1355 + n_2 0.0929 = (n_1 + n_2 + n_3)0.1299,$$
$$(n_1 + n_2)0.1355 + n_3 0.0929 = (n_1 - n_2 + n_3)0.1054,$$

et ensuite que, parmi ces solutions, on en trouve une permettant de construire un élément cristallin parallélépipède rectangle, en nous bornant au mode hexaédral rectangle.

La suppression des orientations obliques serait assez satisfaisante et, à ce qu'il semble, plus simple.

Malheureusement, la solution la plus simple est

$$n_1 = 8, \qquad n_2 = 9, \qquad n_3 = 42, \qquad n_1 + n_2 + n_3 = 59$$

(on trouve en réalité $n_2 = 8{,}85$ et $n_3 = 42{,}3$).

Ces nombres sont déjà très grands; leur somme 59 est un nombre premier; on ne peut donc en faire qu'un édifice linéaire, suivant un quelconque des axes d'ailleurs, avec une molécule y, au milieu de la file, et les autres molécules symétriquement de part et d'autre de la molécule centrale, après avoir rangé dans un ordre arbitraire, d'un côté, les 4 molécules x, les 4 molécules y et les 21 molécules z. Pour obtenir la symétrie orthorhombique, il faudrait mettre côte en côte en carré 4 files semblables. La maille aurait ainsi pour côtés 2, 2, 59 molécules; en tout 236.

C'est une disposition bien peu satisfaisante.

On pourrait songer à faire la maille de 60 molécules au lieu de 59, en forçant le nombre 42,3 jusqu'à 43, ce qui est encore acceptable numériquement. Mais, dans l'élément cristallin, il ne peut y avoir qu'un seul des trois nombres impairs, car ce n'est possible qu'avec une des molécules de cette orientation placée au centre. Il faudrait donc encore une maille de 16, 18 et 86 molécules d'orientation x, y, z: 120 en tout. Il faudrait alors une maille dont un côté soit pair, et deux impairs, 3, 5, 8.

En mettant 2 des 18 molécules (y), et 2 des 86 molécules (z) sur la rangée centrale de 8 molécules, et 4 des molécules (z) dans un des plans médians (3×8) ou (5×8), on pourra trouver un très grand nombre de distributions symétriques des 16 molécules (x), des 16 molécules (y) et des 80 molécules (z) qui restent.

L'indétermination est encore énorme, et l'élément bien gros.

12. *Conclusions.* — Il paraît inutile de pousser plus loin cet essai, et je crois qu'on peut conclure ainsi.

Les propriétés optiques du spath et de l'aragonite dans l'étendue du spectre lumineux et un peu au delà sont compatibles avec l'hypothèse que la symétrie optique de la molécule de carbonate de calcium est de révolution.

On peut supposer que le spath est formé de telles molécules dont l'axe de révolution est parallèle à l'axe optique du cristal.

On peut alors représenter les propriétés de l'aragonite, en la supposant constituée par des groupes de 8 molécules de révolution dont l'axe est incliné symétriquement par rapport aux trois plans de symétrie.

Ces éléments peuvent d'ailleurs être empilés de diverses manières pour former le cristal.

L'élément cristallin ainsi défini est le plus simple à l'aide duquel on puisse représenter les propriétés optiques de l'aragonite; les orientations calculées à l'aide de la formule (II) de Lorentz, où l'on fait abstraction de l'influence de l'écart entre le réseau réel et un réseau cubique, ne sont données qu'à titre d'approximation, peut-être grossière.

On peut d'ailleurs indiquer un très grand nombre d'autres dispositions plus compliquées des molécules de révolution, — plus ou moins indéterminées, — compatibles avec les propriétés optiques de l'aragonite.

L'hypothèse que la molécule de carbonate de calcium est de révolution est suffisante; elle n'est pas nécessaire; toute autre hypothèse est incomplètement déterminée par les seules propriétés optiques du spath et de l'aragonite.

Les propriétés électriques du spath et de l'aragonite sont très différentes des propriétés optiques. Si elles satisfaisaient au critérium (I), on aurait pu essayer de résoudre la question suivante :

Est-il possible d'imaginer une molécule de carbonate de calcium *anisotrope dont les trois plans de symétrie soient communs aux propriétés optiques et électrostatiques*, bien que les trois grandeurs principales optiques soient différentes des grandeurs principales électriques, et de constituer avec une telle molécule deux éléments cristallins à 8 molécules obliques, convenant l'un au spath, l'autre à l'aragonite? Une telle constitution, dans laquelle l'élément cristallin du spath et celui de l'aragonite seraient formés du même nombre de molécules et se transformeraient l'un en l'autre par un changement modéré d'orientation moyenne des molécules, accompagné d'un changement faible des paramètres, serait assez séduisante.

Malheureusement, le critérium (I) n'étant pas satisfait, il est impossible d'aborder cette question.

Admettant une constitution du spath et une de l'aragonite d'après les considérations optiques, adoptons des distances moléculaires déterminées parmi toutes celles qui sont compatibles avec les paramètres cristallographiques; admettons enfin que l'énergie mécanique mutuelle de deux molécules de spath est celle de deux corps de révolution ayant même axe que les propriétés optiques (ce que la bizarrerie des propriétés électrostatiques rend douteux), les coefficients d'élasticité déterminés par M. Voigt sur le spath donneront des renseignements sur cette énergie mutuelle et permettront même de la déterminer, si l'on fait quelques hypothèses simples (mais arbitraires) sur la distribution angulaire du champ et si l'on admet que les actions cessent d'être sensibles au delà de deux distances moléculaires, ou peut-être même un peu avant.

Adoptant alors pour l'aragonite cette forme d'énergie mutuelle, avec la constitution la plus simple, à 8 molécules obliques, pour l'élément cristallin, et les obliquités correspondantes, on pourrait calculer les coefficients d'élasticité de l'aragonite et voir s'ils coïncident avec les valeurs observées.

Enfin, toute déformation mécanique d'un cristal tel que l'aragonite, à molécules obliques, produit une déformation du réseau et une rotation des molécules (tout à fait indépendante de la rotation élémentaire du réseau). Les expériences piézo-optiques complètes, comme celles de Pockels, renseigneront surtout sur la

variation angulaire de l'énergie mécanique mutuelle, dans un petit domaine autour des orientations naturelles.

Les éléments de ce calcul m'ont paru encore si arbitraires que j'en ai négligé longtemps l'exécution; repris récemment, il n'est pas achevé, et je ne puis en donner le résultat.

Parmi les données nécessaires se trouvent les distances moléculaires sur lesquelles l'optique n'apprend rien en première approximation. D'autre part, on sait combien les données cristallographiques laissent de liberté dans le choix des paramètres cristallins. Il semble bien que cette incertitude serait levée si l'on pouvait faire les expériences de diffraction de M. Laue, avec une longueur d'onde définie par le passage préalable à travers un premier cristal, au lieu d'employer la source beaucoup trop complexe directement fournie par un tube à rayons X.

APPENDICE.

NOTE A.

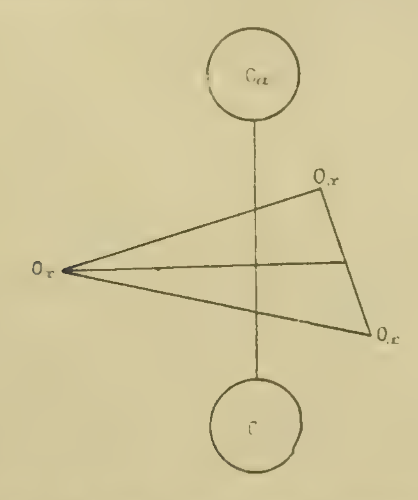
§ 2. — Symétrie mécanique et symétrie chimique. Signification des figures de corrosion.

Certains cristallographes ont cru nécessaire de prendre comme élément cristallin un groupement de molécules assez nombreuses pour qu'on puisse donner au groupement la symétrie du cristal lui-même, *en regardant comme distincts les atomes de nature différente*. C'est ce point de vue qui me paraît faux. Pour la symétrie cristalline, définie à l'aide des propriétés *géométriques* et *mécaniques* du cristal (à l'exclusion des propriétés purement chimiques, telles que les figures de corrosion), les propriétés mécaniques de l'atome importent seules; quand on voit des atomes aussi différents que l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode, jouer dans l'intérieur même de la molécule un rôle analogue, on doit admettre que deux atomes peuvent contribuer exactement de la même manière au champ d'action extérieur d'une molécule, tout en étant de nature chimique très différente. C'est une question encore inabordable à l'expérience directe de savoir si, *aux distances molé-*

culaires, on peut attribuer à tous les atomes une même influence mécanique, ou s'il faut tenir compte de leur masse, comme dans la gravitation universelle, ou de leur valence, comme en chimie.

Par exemple, en attribuant à la molécule de carbonate de calcium la construction figurée ci-dessous, si l'on s'attache aux différences purement chimiques, cet édifice a seulement une symétrie ternaire, autour de l'axe C, Ca, et le plan des trois atomes d'oxygène n'est pas un plan de symétrie.

Il n'y a rien d'absurde à supposer que ses propriétés mécaniques, *à distance moléculaire*, soient de révolution autour de l'axe C, Ca, et même que les deux extrémités soient *mécaniquement* équivalentes malgré leur différence chimique.



Dans un cristal de spath, on pourrait trouver, par exemple, une succession de couches équatoriales ayant les unes le calcium en haut, les autres le calcium en bas. Le mélange pourrait être plus intime encore, et les orientations, calcium en haut, calcium en bas, réglées par les lois du hasard, si la cristallisation avait lieu en solution très agitée, sans que les propriétés mécaniques ou optiques du cristal cessent d'être uniformes.

Les figures de corrosion au moyen d'un acide, au contraire, *pourraient* présenter une dissymétrie différente suivant les plages.

Je pense qu'on doit donner une interprétation analogue aux expériences de M. Beckenkamp (1888, 1891) sur les stries natu-

relles et les figures de corrosion par l'acide chlorhydrique des carbonates orthorhombiques et en particulier de l'aragonite. Ces figures permettent de distinguer par l'orientation de leur pointe des plages de deux espèces. M. Beckenkamp en conclut que l'aragonite est en réalité triclinique, à réseau monoclinique quasi ternaire.

Cette interprétation me paraît abusive. L'orientation de la pointe des figures de corrosion par HCl doit être, à mon avis, en relation (difficile à préciser) avec l'orientation de la direction C → Ca de la molécule dans les diverses plages, et se renverser avec elle. Mais le renversement de cette ligne C → Ca peut n'avoir aucune influence sur la symétrie *mécanique* et la symétrie *optique*. Il est abusif de réduire la symétrie mécanique d'un cristal à l'aide de considérations tirées des figures de corrosion.

NOTE B.

§ 3, 5 et 9. — Influence du réseau sur la biréfringence.

1. Dans la théorie électromagnétique, supposée complètement applicable à l'échelle moléculaire, l'influence de la forme du réseau est complètement calculable, quoique péniblement. Un élève de M. Sommerfeld, M. Ewald, a développé récemment la théorie pour un réseau orthorhombique aux nœuds duquel sont supposées des molécules optiquement isotropes, et il a appliqué ses résultats à l'anhydrite, dont le réseau diffère peu d'un réseau cubique. Ses formules l'ont conduit aux résultats suivants.

La biréfringence peut être caractérisée par les trois constantes (indépendantes de la couleur) :

$$\frac{\nu_x^2-\nu_y^2}{(1-\nu_x^2)(1-\nu_y^2)} = D_{xy},\ D_{yz},\ D_{zx},$$

où ν_x est l'indice principal pour la vibration électrique dirigée suivant l'axe de x, etc.

Les valeurs calculées à l'aide des paramètres et les valeurs déduites des indices pour la raie du sodium sont :

	D_{xy}	D_{yz}	D_{zx}
Calcul..........	0,17848	0,17983	0,00133
Observation.....	0,01145	0,01025	0,00854

Paramètres cristallographiques adoptés : 0,8932 : 1 : 1,0008.

Comme le remarque M. Ewald, les valeurs calculées montrent que la structure suffit à produire une biréfringence *de même ordre* que la faible biréfringence observée ($\nu_z = 1{,}5693$; $\nu_x = 1{,}5752$; $\nu_y = 1{,}6130$); mais la grandeur en est tout à fait différente.

Le désaccord entre le calcul et l'observation donne de la précision à l'observation de Mallard; mais l'ordre de grandeur fourni par le calcul pour un réseau qui diffère si peu du cube est certainement imprévu.

D'autre part, la formule de dispersion obtenue

$$\nu_x^2 = 1 + \frac{\lambda^2}{\lambda^2 B_x - 4\pi^2 c^2 A}$$

(c = vitesse lumière dans le vide) contient une constante A, commune aux 3 indices principaux. Pour chaque indice, on peut la calculer à l'aide des observations faites pour 2 couleurs différentes; M. Ewald en obtient ainsi 3 valeurs expérimentales

$$A_x = 1{,}6125 \cdot 10^{-33}, \qquad A_y = 1{,}6726 \cdot 10^{-33}, \qquad A_z = 1{,}5501 \cdot 10^{-33}$$

qui devraient être égales et diffèrent de près de $\frac{1}{10}$.

Ces inégalités sont, à mon avis, la conséquence atténuée, et indirecte, de l'anisotropie réelle de la molécule.

2. L'importance de l'influence du réseau sur la biréfringence est une conséquence remarquable des mesures déjà anciennes de Pockels sur la biréfringence due aux actions mécaniques.

Dans le cas du spath soumis à des dilatations D_x, D_y, D_z et à des glissements G_x, G_y, G_z élastiques, sous l'influence de pressions extérieures, l'axe z étant l'axe optique à l'état naturel, la surface des indices à l'état déformé est

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx + 2a_{12}xy = 1$$

avec

$$a_{11} = (0{,}6029)^2 - 0{,}095 D_x - 0{,}189 D_y + 0{,}215 D_z - 0{,}006 G_x,$$
$$a_{22} = (0{,}6029)^2 - 0{,}189 D_x - 0{,}095 D_y + 0{,}215 D_z + 0{,}006 G_x,$$
$$a_{33} = (0{,}6279)^2 - 0{,}309 (D_x + D_y) + 0{,}178 D_z,$$
$$a_{23} = 0{,}010 (D_x - D_y) - 0{,}090 G_x,$$
$$a_{31} = -0{,}090 G_y - 0{,}010 G_z,$$
$$a_{12} = -0{,}006 G_y - 0{,}047 G_z.$$

Lorsqu'on regarde, comme je l'ai fait dans mes calculs numériques, les molécules du spath comme parallèles, les changements dus à la déformation proviennent entièrement des changements de dimension du réseau. On peut donc certainement, dans ce cas, rattacher la valeur des constantes du réseau aux coefficients déterminés par Pockels.

Je me contenterai de faire remarquer combien ces coefficients sont importants : une dilatation D_x de $\frac{1}{10}$ changerait les *indices* ordinaires de $\frac{1}{72}$ et $\frac{1}{36}$, et l'indice extraordinaire de $\frac{1}{75}$, si les formules expérimentales s'y appliquaient encore. C'est bien un ordre de grandeur qui laisse à la formule (II), simplifiée, de Lorentz une valeur approchée, mais assez grossièrement, pour les réseaux très anisotropes.

3. La conclusion à tirer de tout cela me paraît être la suivante :

Dans les cristaux peu biréfringents, l'influence du réseau et celle de la molécule sont de même ordre.

Il serait donc tout à fait utile de posséder une table toute calculée des *s* complémentaires de la formule de Lorentz, pour quelques rapports paramétriques, permettant de tenir compte exactement de la structure pour chaque cristal et chaque direction principale, au moins pour les réseaux parallélépipédiques simples.

Peut-être conviendrait-il de calculer une autre caractéristique de la structure, qui soit sûrement indépendante de l'anisotropie moléculaire supposée orientée de même.

NOTE C.

§ 3. — Le pouvoir réfringent moléculaire et la constitution chimique. Déformabilité des atomes plurivalents. Anisotropie des molécules.

1. L'étude approfondie des relations entre la composition chimique et l'indice de réfraction des liquides a montré que le pouvoir réfringent n'est pas une propriété exclusivement atomique, puisqu'un même atome apporte une contribution nettement différente suivant ses liaisons, et qu'en outre, même en

tenant compte des liaisons, le pouvoir moléculaire calculé diffère encore un peu du pouvoir mesuré. L'influence du nombre des liaisons paraît bien prédominante et non celle de l'atome différent avec lequel ces liaisons sont établies.

D'autre part, dans une étude qui a fait l'objet de mes leçons de 1912-1913 au Collège de France, et dont la publication est seulement commencée, j'ai abouti à la conclusion que le champ d'action extérieure d'un atome plurivalent ne peut pas être le même quand cet atome est lié, soit uniquement à d'autres atomes univalents, soite en partie à des atomes plurivalents. Pour que la saturation soit possible, il faut, à mon avis, que l'atome plurivalent soit déformable, *à peu près* à la façon de n atomes monovalents articulés. Tandis qu'un atome monovalent peut conserver non seulement sa masse, mais sa forme, définie par son champ d'action extérieure, et probablement sa constitution interne, quelle que soit la molécule chimique dont il fait partie, je pense qu'un atome plurivalent a diverses formes types, suivant la valence (mais non, ou à peine suivant la nature) des autres atomes avec lesquels il est lié.

A ce point de vue, l'influence de la constitution d'un composé sur le pouvoir réfringent à attribuer à chaque atome serait une influence directe de la forme que prend l'atome, suivant les liaisons, sur ses vibrations propres.

L'hypothèse que l'électron mobile est attaché par une force quasi élastique isotrope, déjà douteuse pour un atome monovalent [1], paraît certainement fausse pour un atome plurivalent.

Il semble probable, d'après les déformations nécessaires de son champ extérieur, qu'un atome n-valent contient n électrons mobiles importants, qui sont équivalents quand les n liaisons sont identiques, et ont alors trois périodes fondamentales distinctes; ou peut-être deux seulement; mais quand certaines liaisons sont multiples, les $3n$ périodes peuvent se dissocier. L'importance des termes de *constitution* dans le pouvoir réfringent moléculaire

[1] Le champ extérieur d'un atome monovalent ne pouvant être isotrope, mais au moins de révolution, il est peu vraisemblable que l'électron caractéristique ait lui-même une liaison isotrope avec l'atome (M. Brillouin, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXVIII, 1913, p. 48, 567; t. XXIX, p. 473).

semble indiquer que d'importants changements de fréquence accompagnent cette déformation de l'atome plurivalent.

L'insuffisance de ces termes de constitution montre en outre que la nature du second atome joue encore un rôle. Ce peut être une modification des forces quasi élastiques dans un atome, due à l'action directe des atomes contigus; ce peut être une influence indirecte, beaucoup plus probable à mon avis, provenant de ce que divers atomes de même valence ne provoquent *pas exactement* la même déformation d'un atome plurivalent auquel ils sont liés; à de minimes différences de forme (pour une distribution de liaisons restant la même au point de vue chimique) correspondraient des différences de réactions quasi élastiques purement internes.

Les relations très complexes entre la constitution et l'absorption sélective plus directement liée à la réaction quasi visqueuse rendent bien peu vraisemblable que celle-ci soit isotrope.

Pour ne pas trop s'écarter de la réalité, il semble indispensable de supposer que la réaction quasi élastique et la réaction quasi visqueuse sont anisotropes.

2. Sous la forme où elles sont actuellement développées, les théories de la dispersion des corps qui possèdent plusieurs bandes d'absorption supposent que chacune est due à un seul électron à liaisons isotropes.

Je crois nécessaire d'insister sur le caractère exceptionnel d'une telle constitution.

Chaque bande correspond à une période propre, et s'il y a plus de trois bandes, l'atome contient certainement plus d'un électron actif. Ces n électrons, qui font partie d'un même atome, forment *un système;* les réactions électriques (du moins si on leur applique les lois ordinaires du champ électrique) ne peuvent être négligeables entre ces électrons contigus; il faut donc supposer que l'énergie potentielle de déformation contient des doubles produits des déplacements des divers électrons, ou en l'exprimant au moyen des *moments* $m_x, m_y, m_z, m'_x, m'_y, m'_z, \dots$

Énergie potentielle

$$= \frac{1}{2}(f_{11} m_x^2 + f_{22} m_y^2 + f_{33} m_z^2 + f_{44} m'^2_x + \dots$$
$$+ 2 f_{12} m_x m_y + \dots + 2 f_{14} m_x m'_x + 2 f_{24} m_y m'_x + \dots).$$

Admettons maintenant que le champ électrique d'origine extérieure à l'atome est uniforme dans l'étendue de celui-ci, E_x, E_y, E_z, et que tous les électrons ont même charge e, les équations d'équilibre électrostatique seront

$$(3) \qquad E_x = f_{11} m_x + f_{12} m_y + f_{13} m_z + f_{14} m'_x + f_{15} m'_y + \ldots.$$

Pour avoir le moment total de l'atome, il faudra résoudre en m_x, m_y, m_z, m'_x, etc et ajouter. On obtiendra

$$(4) \quad \begin{cases} M_x = m_x + m'_x + \ldots = k_{xx} E_x + k_{xy} E_y + k_{xz} E_z \\ M_y = m_y + m'_y + \ldots = k_{yx} E_x + k_{yy} E_y + k_{yz} E_z \qquad (k_{xy} = k_{yx}, \ldots). \\ M_z = m_z + m'_z + \ldots = k_{zx} E_x + k_{zy} E_y + k_{zz} E_z \end{cases}$$

Il est bien invraisemblable que l'isotropie apparaisse finalement pour le moment total statique.

Pour le moment total dynamique, au cas d'une vibration de fréquence ν, ce serait bien plus extraordinaire encore. On sait que, dans ce cas, il suffit de remplacer les coefficients quasi élastiques purs par des coefficients apparents (complexes)

$$(f + i.2\pi\nu g - 4\pi^2\nu^2\mu)_{pq},$$

en appelant g_{pq} les coefficients de quasi viscosité, aussi nombreux que les coefficients de quasi élasticité f, et μ les coefficients d'inertie. Il semble raisonnable, vu le caractère d'élément ultime de l'électron, de supposer son inertie isotrope, au moins dans les limites de vitesse des oscillations lumineuses, et de supposer tous les électrons identiques

$$\mu_{11} = \mu_{22} = \mu_{33} = \ldots = \mu_{pp} \qquad (\mu_{pq} = 0).$$

Dans la discussion des théories, ce ne sont pas les coefficients f qui apparaissent : ce sont les coefficients k, quotients d'un déterminant de degré $(3n - 1)$ en f par le déterminant symétrique de degré $3n$ en f. Ils sont décomposables en $3n$ fractions simples, dont les $3n$ dénominateurs sont les mêmes pour tous ces coefficients, et de la forme

$$F + i.2\pi\nu G - 4\pi^2\nu^2.M;$$

mais il n'y a aucune raison de supposer que l'isotropie des μ se retrouve dans les M.

Ainsi décomposés, les coefficients k ressemblent assez aux coefficients des théories plus simples soumises jusqu'ici au contrôle numérique; mais la signification des constantes F, G, M est bien moins simple : en particulier, l'emploi de ces constantes pour la détermination du nombre des électrons mobiles dans une molécule, — en supposant tous ces électrons mobiles avec la même période, comme le fait Drude, — me paraît bien aventureux.

La dispersion dans la région transparente ne peut suffire à nous renseigner sur la forme de l'énergie potentielle, de l'énergie cinétique et de la fonction de dissipation du système vibrant dans une molécule; il faudrait désormais analyser, à la lumière des théories *générales* de l'électro-optique, les observations déjà très nombreuses sur l'absorption des composés organiques, et probablement refaire avec précision des mesures dans les régions de dispersion anormale des corps d'une même série; on pourrait alors demander à l'expérience la forme exacte de ces fonctions, au lieu de chercher à leur imposer à l'avance des formes évidemment trop simples.

3. Insistons maintenant sur une autre difficulté. Toutes les recherches physico-chimiques sur les relations entre les propriétés physiques et la constitution chimique sont fondées sur l'hypothèse naturelle que les atomes conservent certaines de leurs propriétés caractéristiques en entrant en combinaison. J'ai déjà dit qu'à mon avis un atome plurivalent est déformable, suivant la valence des atomes auxquels il s'unit. Les propriétés optiques des liquides et des solides indiquent, à ce qu'il semble, une modification bien plus profonde : *des périodes propres de l'atome, qui, à l'état gazeux, sont parfaitement définies par le spectre d'émission et d'absorption, ne jouent aucun rôle dans la propagation à travers un composé solide, liquide ou dissous, dont la molécule contient ce même atome.* On sait que l'*eau* ne présente aucune absorption sélective, aucune singularité de réfraction dans le voisinage des raies caractéristiques de l'hydrogène; on a observé la dispersion et l'absorption de nombreux composés du sodium sans rencontrer aucune singularité au voisinage de la raie D.

Cette non-intervention des vibrations propres de l'atome libre dans les phénomènes optiques des composés qui le contiennent

reste difficilement explicable. Il semble nécessaire d'admettre une profonde modification des périodes propres de l'atome, c'est-à-dire de sa constitution dynamique, et il faudrait comprendre comment cette modification, due à la combinaison, est presque exclusivement définie par la distribution des liaisons indépendamment de la nature propre des atomes contigus.

DISCUSSION DES RAPPORTS DE MM. BARLOW ET POPE ET DE M. BRILLOUIN.

M. Lorentz. — MM. Barlow et Pope (p. 147) énoncent une règle géométrique qui détermine l'arrangement des particules. Est-ce qu'il s'agit ici d'un théorème mathématique qui a été démontré en se basant sur l'hypothèse de forces attractives et répulsives ?

M. Pope. — Bien que la condition dont nous avons supposé qu'elle régit l'arrangement d'équilibre dans l'espace d'un système boscovichien de centres de forces attractives et répulsives soit relativement simple, elle n'a pas été jusqu'ici mise sous forme d'une proposition mathématiquement démontrée.

M. Lorentz demande si l'on pourrait interpréter en fonction des forces attractives et répulsives la proportionnalité des volumes des sphères avec les valences.

M. Pope. — La relation entre les volumes de valence et le système de forces dont l'équilibre détermine l'espacement des centres constitue un problème pour le physicien mathématicien; la traduction de l'effet de l'action de centres de forces attractives et répulsives de l'espèce supposée sous forme d'une proportionnalité de volumes et de valences paraît être possible.

M. Lindemann. — Les modèles de MM. Pope et Barlow constituent sans aucun doute la première tentative sérieuse de systématiser les nombreux phénomènes de cristallographie en partant du point de vue moléculaire et l'on ne peut évidemment pas exiger qu'ils expliquent tous les détails en ce moment. Plusieurs de leurs conclusions peuvent sembler surprenantes pour le simple physicien. Ainsi, par exemple, lorsqu'ils trouvent que le carbone a un volume atomique quadruple de celui de l'hydrogène dans les hydrocarbures, alors que le volume atomique de l'hydrogène non combiné est

presque quatre fois plus grand que celui du carbone pur. Ce paradoxe est encore plus frappant dans le cas des sels haloïdes alcalins.

M. Pope. — On peut prévoir qu'une étude plus approfondie des questions dont il s'agit apprendra que le paradoxe indiqué par le Dr Lindemann n'existe pas en réalité. On a eu l'habitude jusqu'ici de supposer qu'il existe quelque relation simple entre les volumes atomiques des éléments libres et ceux des mêmes éléments à l'état de combinaison; mais un examen critique des données expérimentales montre qu'une pareille supposition n'a pas de fondement.

Cela est d'accord avec des faits comme ceux cités par le Dr Lindemann, faits d'une espèce qui commence seulement à apparaître sous les efforts de l'école moderne de physico-chimistes, et qui prouvent clairement que le rapport des volumes atomiques du carbone et de l'hydrogène à l'état libre (où C = 1 et H = 4 env.) doit différer considérablement de ce qu'il est à l'état combiné (où C est certainement plus grand que H).

M. Lorentz. — M. Barlow considère la sphère qui appartient à un atome comme la région dans laquelle cet atome exerce une action prépondérante. C'est là une question différente de celle de l'action mutuelle des atomes, qui déterminera leur arrangement.

M. Barlow. — La découverte de la loi des volumes de valence rend indispensable la recherche des relations d'espace entre ces volumes et leurs atomes respectifs; puisque les volumes de valence occupent de l'espace, cette recherche se ramène à la décomposition de l'espace en cellules dont chacune contient un atome. On a fait voir que la conception la plus simple possible est celle-ci, que l'attribution à chaque atome de l'espace dans lequel son influence est prépondérante définit les limites du volume de valence. Il est vrai que, conformément à cette conception, on peut donner aux domaines d'influence toutes les formes capables de s'adapter exactement les unes aux autres; on trouve toutefois que la simple notion que ces domaines d'influence se rapprochent de la sphéricité et peuvent pour la plupart des buts être représentés par des sphères aussi serrées que possible, relie un grand nombre de faits. Ainsi que

M. Lorentz le fait observer, la détermination des limites des volumes de valence est un problème distinct de l'action mutuelle des atomes qui détermine l'arrangement; la diversité des formes polymorphes d'une même substance est une confirmation frappante de cette manière de voir.

M. Voigt. — Je suis tout à fait du même avis que M. Lorentz, que les idées de MM. Barlow et Pope demandent à être développées dans le sens physique. Le problème consistant à conclure de l'hypothèse des amas de sphères aux forces physiques qui donnent lieu à une pareille configuration ne sera certainement pas déterminé et laissera place dans une certaine mesure à l'*arbitraire*. On peut donc probablement caractériser, avec une certaine raison, l'état de la théorie défini par les idées de MM. Barlow et Pope comme *acceptable provisoirement*, lorsque l'on considère la configuration admise par eux comme l'expression même des forces qui la régissent. Il n'est pas impossible que même en restreignant la théorie de cette façon, les nouvelles idées permettent déjà de faire un progrès au point de vue physique. En effet, pour déduire des conséquences physiques d'hypothèses moléculaires, on n'emploie le plus souvent pas les lois pour les *valeurs absolues* des forces moléculaires, mais seulement celles relatives aux changements que subissent certaines fonctions qui dépendent de ces forces, lorsqu'on modifie très peu la configuration.

M. Pope. — Les conditions déterminantes en cristallographie chimique sont probablement trop complexes pour être formulées d'une manière susceptible d'être attaquée par les méthodes actuelles de l'analyse mathématique; il est donc uniquement possible de montrer qu'on a fourni un moyen logique d'accorder quantitativement, d'une manière cohérente, l'ensemble de données chaotique jusque-là. Il reste au physicien mathématicien d'entreprendre le classement ordonné des faits que nous avons présentés et de montrer que le tout peut être déduit de simples prémisses mathématiques, — qui représenteront probablement notre conception fondamentale — de la même manière qu'on a fait à propos des théories de la lumière ou du son.

Il est cependant clair que, tout comme la chimie organique

échappe au mathématicien à cause de la complexité logique de sa parfaite classification des faits observés, le problème actuel semblera difficile à attaquer à cause de la complexité des facteurs dont on doit tenir compte dans tout traitement mathématique. Lord Kelvin a fait remarquer que l'entassement le plus compact de sphères, ou une autre conception simple de ce genre, peut servir à relier entre eux un grand nombre de phénomènes; mais en même temps il prévient contre la supposition que les phénomènes présentent réellement une aussi grande simplicité.

M. Lindemann. — MM. Pope et Barlow admettent un assemblage le plus serré possible à la fois dans le système cubique et dans le système hexagonal. Ne s'attendraient-ils pas à ce que, dans cette hypothèse, les volumes atomiques du diamant et du graphite fussent identiques ? Il semble qu'on ne puisse échapper à cette conclusion qu'en supposant un changement dans les forces agissant entre les atomes, ce qui indiquerait un changement dans la constitution des atomes tel que nous le trouvons uniquement associé aux transformations radioactives. D'un autre côté, des densités différentes du même élément dans diverses modifications allotropiques s'expliquent très simplement si nous n'insistons pas sur l'entassement le plus serré possible.

M. Pope. — Les assemblages cubique et hexagonal de sphères toutes égales, décrits et représentés dans notre rapport, sont les plus compacts possible et sont également compacts; notre théorie est une théorie statique et elle est incapable, sous sa forme actuelle, d'embrasser ou d'expliquer les changements de volume qui accompagnent le passage de deux formes allotropiques d'un élément l'une dans l'autre. La différence de volume atomique du carbone dans le diamant et le graphite est explicable, conformément à notre théorie, en supposant que les forces agissant entre les atomes diffèrent en grandeur absolue dans les deux minéraux et il paraît impossible, pour des raisons physiques, que les rapports d'énergie entre les atomes de carbone soient les mêmes dans le diamant que dans le graphite. Nous ne disposons pour le moment d'aucune explication quantitative simple des différences de densité d'un même élément dans les diverses modifications allotropiques.

Si nous abandonnions le tassement, c'est-à-dire la tendance des domaines atomiques à la sphéricité, nous perdrions l'explication quantitative que M. Barlow et moi avons donnée des correspondances de dimensions entre des substances reliées par la morphotropie et la polymorphie. Sans cette idée du tassement, ou de quelque chose qui y correspond, nous retournerions à l'état chaotique qui existait avant que nous présentions notre théorie.

M. Lorentz. — Si j'ai bien compris, il n'y a rien dans la théorie de MM. Barlow et Pope qui détermine la grandeur absolue des sphères. Dans sa forme actuelle, la théorie ne peut donc fournir aucune indication sur les changements de densité produits par des influences extérieures.

M. Pope. — Ainsi que M. Lorentz le fait remarquer, notre théorie est incapable de rendre compte de la grandeur des volumes absolus des domaines atomiques; celle-ci est déterminée en premier lieu par des transformations d'énergie et l'on trouverait que cela implique des problèmes de thermodynamique dont nous ne nous sommes pas occupés jusqu'ici.

M. Nernst fait observer que la façon différente de se conduire du diamant et du graphite, laquelle se manifeste dans l'oxydation avec formation de CO ou d'acide graphitique, doit trouver une indication dans les formules de constitution des substances solides.

M. Pope. — L'arrangement que M. Barlow et moi avons proposé pour le graphite fut trouvé en considérant non pas seulement la forme cristalline du graphite, mais aussi le fait que ce minéral donne de l'acide graphitique par oxydation.

M. Kamerlingh Onnes rapproche l'idée de MM. Barlow et Pope, qui considèrent la densité des composés cristallisés comme déterminée par d'autres considérations que les volumes relatifs de leurs atomes, d'une hypothèse à laquelle on a été conduit en étudiant les parties de la surface de Gibbs (entropie, énergie, volume) qui appartiennent aux différents états solides d'une même substance.

D'après cette hypothèse [1], la cause première de la différence des états cristallins divers d'une même substance est la différence du volume moléculaire b de van der Waals (compression différente des molécules, dans les deux états) et la différence de la densité de la substance qui s'ensuit immédiatement; lorsqu'on développe en fonctions sphériques, d'après Voigt, l'énergie potentielle d'arrangement et d'orientation des molécules du cristal, énergie qui ne jouerait qu'un rôle secondaire auprès de celui déterminé par la densité, les coefficients dans ce développement dépendraient de la densité.

Il semble que, lorsqu'on appliquera à un système avec une énergie potentielle de cette nature les principes de la mécanique statistique (loi de Boltzmann, considérations d'Einstein et de Smoluchowski), on pourra arriver à différents états d'équilibre stable constitués par des formes cristallines diverses et à l'existence d'un point critique entre deux formes cristallines (non réalisable parce que la pression critique est énorme).

L'un des arrangements de MM. Barlow et Pope pourrait donc se transformer d'une manière continue dans l'autre, la différence des deux arrangements s'effaçant près de la température critique par l'agitation thermique et l'égalisation des densités, et des noyaux, dont l'arrangement se rapproche de l'une des deux modifications, se formant alors au milieu du système dont l'arrangement se rapproche de l'autre.

M. Pope. — Une des justifications de la théorie que M. Barlow et moi avons avancée au sujet de la relation entre la structure cristalline et la constitution chimique réside dans le fait que notre théorie ne donne pas l'explication des changements de volume avec la température, les conditions physiques (polymorphisme), ou l'état d'union chimique des atomes constituants. L'influence d'un changement de température ou de l'état physique sur le volume absolu devrait être expliquée par des hmétodes dynamiques comme celles de Clerk Maxwell, Gibbs et van der Waals; l'appli-

---

[1] Kamerlingh Onnes et Happel, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n° 86, 1903. — Kamerlingh Onnes et Keesom, *Encykl. der mathem. Wissensch.*, t. V, p. 10. *Comm. Phys. Lab. Leiden*, Suppl., n° 23, 1912, § 73.

cation de l'équation des gaz, modifiée par van der Waals, aux états gazeux, liquide et solide, a été tellement fructueuse, qu'elle nous permet d'attendre de nouvelles études relatives à cette équation une explication plus complète du problème du volume qu'on ne l'a donnée jusqu'ici. Nous sommes donc tentés de douter qu'une théorie toute nouvelle, donnant une solution du problème du volume d'une espèce toute différente de celle que nous prévoyons, puisse résulter du développement futur de l'œuvre de van der Waals; la ligne de conduite tracée par le professeur Kamerlingh Onnes se montrera sans doute fertile à cet égard.

M. Voigt. — MM. Barlow et Pope font remarquer que les cristaux de nitrate de rubidium et de nitrate de sodium indiquent une constitution de sphères élémentaires presque identique dans les deux cas. Or, au point de vue optique, les deux cristaux se comportent d'une façon tout à fait différente; le premier est biaxe, le second uniaxe. Je voudrais demander si MM. Barlow et Pope ont fait une tentative pour rendre compte de cette façon différente de se comporter malgré une même constitution.

M. Pope. — Ainsi que M. Voigt le fait observer, les propriétés optiques du nitrate de sodium rhomboédrique et du nitrate de rubidium orthorhombique sont entièrement différentes; ceci, avec la symétrie cristalline différente des deux sels, prouve que les structures cristallines sont différentes. Le fait, que nous avons prouvé, que les rapports des axes de l'un se rapprochent quantitativement très fort de ceux de l'autre substance cristalline, indique non seulement que les constitutions des deux assemblages sont semblables, mais fait supposer qu'un seul système d'arrangement plan des atomes composants est commun aux deux structures. Cela peut se faire tout à fait comme dans le cas des assemblages cubique et hexagonal homogènes les plus compacts, de sphères toutes égales; ces deux assemblages sont formés de couches identiques, — les couches parallèles au plan (111) dans l'arrangement cubique —, mais les couches sont empilées de deux façons différentes, qui donnent respectivement la symétrie cubique et la symétrie hexagonale.

M. Kamerlingh Onnes demande s'il n'y aurait pas lieu de tenir compte, dans les considérations de ce Mémoire sur les rapports des axes, des variations qu'introduisent, lorsqu'on passe aux basses températures, les différences de dilatation dans la direction des différents axes. En descendant au point d'ébullition de l'hydrogène, le changement ultérieur devient probablement négligeable et l'on obtiendrait les rapports dont il s'agit, dénués de l'influence perturbatrice de l'agitation thermique.

M. Pope pensant que les mesures ne pourraient être faites à ces basses températures, M. Kamerlingh Onnes ajoute qu'il sera très heureux de rendre à M. Pope les mesures à ces très basses températures presque aussi faciles qu'à la température ordinaire en profitant de la manière dont l'hydrogène liquide est manipulé à Leyde.

M. Pope. — Jusqu'à présent on n'a pas fait de mesures goniométriques à des températures beaucoup plus basses que les conditions atmosphériques ordinaires; l'acquisition d'un certain nombre de données obtenues à des températures approchant du zéro absolu serait certainement de la plus haute valeur pour l'éclaircissement des questions posées devant le Conseil. Si le professeur Kamerlingh Onnes rend possible la mesure de cristaux au point d'ébullition de l'hydrogène, il ajoutera un nouveau service aux nombreux grands services qu'il a déjà rendus à la Chimie physique et je tâcherai certainement de profiter de l'aide qu'il m'offre aimablement.

M. Lorentz. — Est-ce que, dans le modèle du diamant proposé par MM. Barlow et Pope, on peut voir les quatre valences de l'atome de carbone ?

M. Pope. — Dans le modèle de structure du diamant proposé par le professeur Bragg et qui paraît être en harmonie avec les conclusions du professeur Nernst et du Dr Lindemann, on reconnaît la propriété géométrique que chaque atome est entouré tétraédriquement de ses quatre voisins les plus proches. Ce modèle est relié au nôtre d'un façon géométrique simple; si l'on divise notre modèle d'une manière homogène particulière en groupes

tétraédriques, chacun de quatre atomes de carbone, et qu'on remplace chaque groupe tétraédrique ainsi situé par un simple atome de carbone, on obtient l'arrangement de Bragg. La relation entre les deux assemblages étant de cette simple forme géométrique, il en résulte que quelque chose de correspondant à la propriété géométrique trouvée dans l'arrangement de Bragg, et qui limite la distribution de van't Hoff des quatre liaisons de valence d'un atome de carbone, doit se retrouver dans notre arrangement.

M. Lindemann. — Il serait intéressant d'apprendre si MM. Barlow et Pope ont élaboré des idées relatives à la stabilité de différentes formes de la même substance. Il semblerait à première vue que tous les arrangements serrés doivent être à peu près également stables. Il n'en serait pas de même pour d'autres systèmes d'entassement. Le diamant du professeur Bragg, par exemple, ne serait stable qu'aussi longtemps que l'amplitude de vibration de chaque atome est moindre que sa distance normale au plan passant par trois atomes voisins. Un modèle de graphite, que l'on suppose composé d'un grand nombre d'anneaux hexagonaux superposés, serait probablement stable à une température beaucoup plus élevée. On doit admettre que l'amplitude pour laquelle on pourrait s'attendre que le modèle du professeur Bragg devienne instable correspond à une température bien plus élevée que celle à laquelle le changement se produit en réalité. Avec les systèmes les plus serrés, on devrait probablement admettre un changement de constitution interne des atomes à la température à laquelle l'une des formes devient plus stable que l'autre.

M. Pope. — Lorsque deux assemblages sont également compacts, notre méthode ne fournit aucun moyen de s'assurer lequel des deux modes d'arrangement, supposés représentés par deux substances spécifiques, doit être le plus stable. Notre théorie conduit à la conclusion que le tassement serré accompagne la stabilité, et en supposant un empilement lâche, la condition d'équilibre, de toute importance pour notre théorie, est abandonnée. Le tassement serré implique une limitation des conditions et le tassement lâche n'est pas soumis à une telle limitation, alors que le nombre d'arrangements serrés d'une composition particulière est extrê-

tement limité, on peut imaginer une infinité d'arrangements lâches, composés de la même façon. Comme le tassement serré, avec ses limitations dans le choix de l'arrangement, fournit une méthode de relier entre eux un grand nombre de faits, il semble illogique d'admettre la possibilité d'arrangements lâches dans les substances cristallines, aussi longtemps qu'on n'a pas plus de preuves expérimentales qu'on n'en a jusqu'à présent.

M. Brillouin. — A propos du Tableau VI du rapport de M. Pope, il faut remarquer que la confirmation apportée aux idées de MM. Pope et Barlow n'est pas très forte. Comme ce tableau commence à $C^{11}H^{24}$, les mesures qu'il contient ne déterminent bien que le volume de CH^2, et médiocrement le rapport de H^2 à CH^2 et, par conséquent, de C à H.

M. Pope. — La critique de M. Brillouin est fondée, pour autant qu'elle se rapporte au tableau donné dans notre rapport; ce tableau indique nettement que les nombres expérimentaux s'accordent parfaitement avec l'idée que le volume atomique du carbone est quatre fois plus grand que celui de l'hydrogène; mais, comme le tableau commence par $C^{11}H^{24}$, on pourrait attribuer cet accord à une erreur progressive et fortuite dans les déterminations du volume moléculaire. Seulement, le tableau ne reproduit que sommairement l'une des nombreuses séries de résultats obtenus par Le Bas et dans d'autres, auxquelles je renvoie, sont compris des hydrocarbures de poids moléculaires plus bas que ceux mentionnés ci-devant; des données se rapportant à d'autres espèces de conditions correspondantes de température et de pression ont également été discutées d'une façon assez détaillée par Le Bas. Un examen soigné de toutes les données dont on dispose ne laisse aucun doute quant à la légitimité de la conclusion que le volume atomique du carbone dans les hydrocarbures est quatre fois plus grand que celui de l'hydrogène dans un seul et même composé.

M. Brillouin. — Si j'avais connu les résultats que nous a apportés M. Bragg au moment où j'ai écrit mon rapport, j'aurais pu l'abréger considérablement; il est même probable que je ne l'aurais pas écrit du tout. Déjà, lors de l'apparition des premiers

travaux de M. Laue, il semblait très probable que la question qui me préoccupait, — comme point de départ de recherches physico-mathématiques sur les actions moléculaires, l'élasticité des cristaux, leur rupture par clivage, — celle de la distribution de la matière dans le cristal serait résolue à bref délai. Néanmoins, l'existence d'une double inconnue, — constitution des rayons Röntgen et distribution de la matière dans le cristal, — la complexité des images photographiques, certaines particularités de celles-ci (identité des images obtenues pour un même réseau à différentes températures) laissaient craindre une incertitude de quelque durée. C'est seulement en arrivant à Bruxelles que j'ai reçu de notre collègue, M. Bragg, ses Mémoires récents, et en particulier le Mémoire de son fils, W.-L. Bragg, communiqué à la Société Royale le 26 juin 1913 : *The structure of some crystals as indicated by their Diffraction of X rays*. Mon impression est que la discussion précise et ingénieuse des photogrammes de KCl, KI, KBr, NaCl ne peut laisser aucun doute; les atomes diffringents ne sont pas concentrés en une molécule de très petite dimension, séparée de la molécule voisine par une grande distance, suivant l'hypothèse favorite des physico-mathématiciens. Au contraire, les distances d'un atome aux atomes voisins, identiques ou différents, sont de même ordre, sans distinction notable jusqu'à présent, entre les atomes d'une même molécule, ou de molécules différentes, si cette distinction a encore un sens comme je l'indiquerai plus loin. *Géométriquement* (mais non dynamiquement), le cristal est construit en atomes et non en molécules. Cela diminue considérablement la portée des considérations exposées dans mon rapport imprimé; je les exposerai donc assez brièvement. Mon but était d'obtenir un renseignement suffisamment précis sur la distribution de la matière dans des cristaux de spath et d'aragonite (et plus généralement de substances polymorphes) pour faire une comparaison théorique de leurs propriétés élastiques et mécaniques telles que notre collègue Voigt les a fait connaître depuis longtemps.

Dès que M. Bragg aura fait et discuté des observations sous diverses obliquités sur le spath, nous saurons comment sont distribués les atomes dans le spath; dès à présent, le parallélisme des molécules dans le spath semble bien acquis. L'observation et la discussion des propriétés de l'aragonite seront sans doute plus

difficiles si, comme l'indiquent les propriétés optiques, l'élément qui se reproduit périodiquement est un édifice $(Ca\,CO^3)^n$ (avec $n = 8$ dans mon hypothèse la plus simple). Mais la comparaison avec les autres carbonates isomorphes permettra vraisemblablement, comme pour les haloïdes, de lever les incertitudes. Dans quelques semaines ou dans quelques mois, les physico-mathématiciens connaîtront la distribution géométrique des masses actives, au lieu d'être réduits à l'imaginer; on peut espérer que la recherche des lois d'action entre atomes et entre molécules cessera d'être aussi décevante que dans le passé.

Toutefois, il subsistera une difficulté considérable, dont je vais dire quelques mots.

Il est acquis que le cristal doit être construit *géométriquement* en atomes; cela est déjà très favorable aux vues que défendent, depuis plusieurs années, MM. Barlow et Pope; nous ne tarderons évidemment pas longtemps à savoir quel est le degré de généralité de la conception de nos collègues relativement à la proportionnalité du volume à la valence, dont leur rapport contient tant d'applications séduisantes.

Mais, je tiens à insister sur ce point, cette construction du cristal en atomes n'empêche pas la composition du cristal d'être constante; la régularité de distribution des atomes de Na et de Cl dans le sel gemme montre bien que l'équivalence géométrique de l'atome de Na et de l'atome de Cl n'entraîne pas leur équivalence dynamique complète; on ne peut pas remplacer une partie des atomes de Na par autant d'atomes de Cl; la composition chimique d'un cristal n'est pas indéterminée, bien au contraire, comme chacun sait. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que Na se distingue dynamiquement de Cl, etc., et que la notion de molécule chimique conserve un sens. D'autre part, il semble bien (d'après le succès de la notion même de *liaison* et de *valence*, sous la forme ordinairement employée par les chimistes) qu'il faille restreindre ces différences dynamiques entre les différents atomes à un domaine étroitement localisé au voisinage immédiat de chacun d'eux; les résultats de la discussion de M. Bragg relativement aux haloïdes, ceux des ingénieux édifices de MM. Barlow et Pope montrent que les inégalités de distance mutuelle d'atomes monovalents différents sont très petites dans le cristal. Néanmoins, je pense que

ces différences existent, que chaque atome de Na est plus particulièrement lié à un seul atome de Cl et qu'il en est plus proche : c'est ce qu'il faudra examiner avec la plus grande précision expérimentale pour arriver à analyser la loi d'action *chimique* en fonction de la distance. On peut donc s'attendre à de rapides progrès dans la coordination des propriétés géométriques, mais à de grandes difficultés dans l'étude du domaine d'action chimique, puisque celle-ci exigera une connaissance extrêmement précise des distances mutuelles des atomes.

Autre remarque : la notion actuelle de valence correspond à une anisotropie extrême du champ d'action chimique des atomes [1], dont les constructions de MM. Barlow et Pope ne tiennent aucun compte, et cela me paraît constituer une difficulté de leur théorie : une autre difficulté résulte du changement de la valeur absolue du volume correspondant à une valence en passant d'un composé à un autre [2], et aussi de l'équivalence fréquente du volume de C^2H^4 et de H. Cela empêche de considérer les sphères de MM. Barlow et Pope comme représentant le volume de chaque atome impénétrable aux autres atomes. Cette conception simple reste, à mon avis, inacceptable. Ces difficultés me paraissaient récemment encore fournir de très fortes objections contre les idées de MM. Barlow et Pope. Il me semble aujourd'hui que toute conciliation n'est pas impossible, et que, peut-être, le succès des constructions avec des sphères peut s'expliquer par le caractère, non pas des actions répulsives à petite distance, mais des actions attractives à grande distance entre atomes, lesquelles sont certainement à peu près isotropes.

---

(1) [illegible], *Caractères généraux des actions entre molécules* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXVIII, 1913, p. [illegible]8); *Quelques caractères généraux des actions mutuelles atomiques* (*Ibid.*, t. XXVIII, 1913, p. 567); *L'atome monovalent ne peut pas être un doublet pur* (*Ibid.*, t. XXIX, 1913, p. [illegible]).

(2)

C^6H^6 cristallisé, volume moléculaire...	77,1
$C^6H^2Br^4$ — —	130,[illegible]

Les formes cristallines identiques s'accordent bien avec l'attribution au carbone d'un volume quadruple de celui de H ou de Br; mais, dans le second corps, les volumes absolus sont multipliés par 1,68 (n° 15 du Rapport, p. 1679 du Mémoire de 1906, *Trans. Chem. Soc.*).

Quoi qu'il en soit, on ne peut plus, dans les théories cristallines, considérer la molécule en bloc; il faut localiser les atomes isolément; c'est une complication considérable dans les calculs théoriques. En revanche, cela rend bien plus facile à comprendre la discontinuité de propriétés vectorielles que manifestent les clivages, et aussi la rareté des édifices cristallins dans lesquels les clivages soient nets, correspondant, par exemple, à des directions de plans de part et d'autre desquels les molécules restent complètes, si, comme je le crois, il faut continuer à grouper dynamiquement les atomes en molécules bien déterminées, bien que l'arrangement géométrique des atomes ne soit que très faiblement affecté par ces liaisons dynamiques anisotropes.

M. Hasenöhrl. — Je voudrais, par quelques mots, attirer l'attention de notre assemblée sur une publication de M. Lampa [1], bien que ce travail parte d'un point de vue peu moderne. Ainsi que Clausius et Mossotti ont déduit leur formule en supposant des sphères conductrices dans le vide, Lampa a imaginé des molécules conductrices de forme d'ellipsoïdes orientées dans le même sens; il a obtenu des résultats qui pourraient être comparés avec ce que nous venons d'entendre et qui pourraient peut-être intéresser M. Brillouin.

M. Langevin. — Il me semble qu'on ne doit pas attacher une grande importance aux écarts observés dans les cristaux entre les indices de réfraction et les racines carrées des pouvoirs inducteurs spécifiques. Dans le cas où les pouvoirs inducteurs spécifiques ont des valeurs aussi élevées que celles citées par M. Brillouin dans son rapport, il intervient très probablement dans la polarisation électrique du milieu un phénomène d'orientation de doublets sous l'action du champ, analogue à celui qui donne lieu au paramagnétisme et que M. Debye a étudié récemment. Ce phénomène demande, pour se produire, en raison de l'équilibre statistique auquel il correspond, un temps très long par rapport aux périodes lumineuses et ne doit pas intervenir dans la polarisation électrique associée à la propagation de la lumière.

---

[1] *Sitzungsber. Wien*, II *a*, t. CIV, 1895, p. 681, 1179.

La relation de Maxwell ne peut subsister avec quelque exactitude qu'en l'absence d'une telle orientation de doublets. L'influence de cette orientation varie, comme les constantes paramagnétiques, en raison inverse de la température absolue, et il serait intéressant de reprendre la mesure des pouvoirs inducteurs spécifiques des cristaux à diverses températures. Je pense qu'on observerait une variation plus rapide pour cet élément que pour les indices et qu'on se rapprocherait de la relation de Maxwell aux températures élevées. Peut-être aussi l'influence de l'orientation disparaîtrait-elle aux très basses températures si les doublets s'y trouvaient immobilisés en même temps que tout l'édifice cristallin.

M. Voigt. — Je voudrais dépeindre l'impression générale que m'ont laissée, comme physicien cristallographe, les deux conférences et la discussion qui a eu lieu jusqu'ici.

A mon avis, le premier problème de la physique des cristaux, posé par toutes les théories, est le suivant :

En partant de principes généraux et à l'aide de simples considérations de symétrie, on trouve pour les divers domaines de la physique cristalline et les diverses classes de cristaux, les lois sous leur forme *la plus générale*, avec un nombre de paramètres *le plus grand possible*. Pour qu'une hypothèse moléculaire prouve son utilité, elle doit pouvoir réduire ce grand nombre de paramètres indépendants à un nombre plus petit par des relations entre eux et l'observation doit confirmer ces relations.

Dans la théorie moléculaire de l'élasticité, on peut admettre, conformément aux anciennes représentations, qu'aux nœuds des réseaux de Bravais il existe des masses élémentaires dont les potentiels possèdent la symétrie de la forme cristalline. En général, ces éléments ne peuvent pas être constitués par les molécules chimiques, parce que celles-ci n'ont pas la symétrie nécessaire, mais ils doivent être formés de *plusieurs* molécules, disposées suivant certaines lois.

Lorsqu'on part de cette conception, la voie de la théorie est tout indiquée. Chaque potentiel, ayant la symétrie désirée, peut être représenté par une série de fonctions sphériques, à laquelle il faudra ajouter des termes représentant une répulsion thermique. La combinaison d'une pareille hypothèse avec un réseau élémen-

taire approprié à la forme cristalline fournit alors une base naturelle et convenable pour la théorie moléculaire. Je pense qu'on peut espérer que sur cette base le nouveau modèle du diamant de MM. Bragg pourra être étudié.

Les hypothèses sur la structure, dépassant les idées de Bravais, reviennent à ceci qu'on représente ces *éléments* de structure par des systèmes de points. L'ancienne théorie n'a pas besoin d'une pareille spécialisation, car c'est à peine si elle fournit quelque chose de plus que la représentation du potentiel par des fonctions sphériques.

Les nouvelles idées, défendues surtout par M. Bragg, y apportent jusqu'à un certain point un changement. Vis-à-vis des hypothèses de Sohncke, Schönflies, Fedorow, la nouvelle hypothèse sur la structure se laisse formuler peut-être de la façon la plus précise en disant qu'elle ramène les systèmes de points admis par les premiers auteurs à des atomes, qu'elle sépare les uns des autres au point de rendre leurs distances commensurables avec celles des divers éléments ou points du réseau.

Il n'est pas nécessaire que ce changement dans la structure ait des conséquences dans tous les domaines de la physique des cristaux. Autant que je puisse voir, elle ne changerait rien d'essentiel en élasticité, si tous les atomes se comportaient *de la même façon* vis-à-vis d'une déformation et si la sphère d'action pouvait être considérée comme très grande par rapport aux mailles des réseaux de Bravais.

Mais on arriverait à de nouvelles conclusions, si l'on devait donner aux divers atomes, dans une déformation, des déplacements *différents*. Il est vrai que chaque réseau atomique doit subir la même *déformation;* mais, pour les divers réseaux, des dislocations réciproques sont possibles, qui doivent évidemment obéir aux lois de la symétrie cristalline. Dans une pareille manière de voir, il semble par exemple qu'il soit possible de rattacher directement par la théorie l'élasticité à la pyro-électricité et la piézo-électricité.

Il me semble que les nouvelles conceptions donnent actuellement des indications physiques importantes dans cette direction, c'est-à-dire dans la poursuite des conséquences d'une dislocation réciproque des diverses espèces d'atomes d'un cristal.

M. Weiss. — M. Brillouin s'est demandé si le réseau pouvait être rendu responsable des contradictions entre les renseignements déduits des mesures optiques et des constantes diélectriques. L'analogie avec le magnétisme des cristaux permet de penser qu'il en est bien ainsi. Par l'étude expérimentale de ces cristaux magnétiques, on est amené à introduire trois coefficients : N_1, N_2, N_3, relatifs à trois axes rectangulaires, jouant le rôle du coefficient $\frac{4}{3}\pi$ de la théorie de Lorentz des diélectriques. Il semble donc indiqué pour les diélectriques de considérer de même trois coefficients n_1, n_2, n_3, sans doute voisins de $\frac{4}{3}\pi$, mais différents entre eux. Ces valeurs différentes doivent influer différemment sur celles des constantes diélectriques.

SUR LA

RELATION ENTRE LA PYRO-ÉLECTRICITÉ ET LA TEMPÉRATURE

Par M. W. VOIGT.

Notre président m'a fait l'honneur de me permettre de vous faire un rapport sur les résultats d'une recherche sur la relation qu'il y a entre la pyro-électricité de quelques cristaux et la température, recherche qui fut effectuée dans l'institut que je dirige. Le sujet me paraît convenir à un exposé dans cette réunion, pas seulement parce qu'il se rapporte *certainement* à des cristaux et *peut-être* à l'hypothèse des quanta; sous d'autres rapports encore il se rattache à des questions qui ont été discutées ici.

La méthode que nous avons appliquée dans l'étude de la pyro-électricité des cristaux est une légère modification de la méthode de *compensation* bien connue, imaginée par MM. P. et J. Curie. L'idée fondamentale de la méthode est la suivante : le cristal à examiner, de forme prismatique, est muni sur deux faces parallèles de couches métalliques sur lesquelles des charges prennent naissance par excitation du cristal. Les couches métalliques sont reliées à un dispositif approprié, qui permet d'annuler les différences de potentiel produites par les charges et de mesurer les charges que dans ce but il faut apporter sur les couches. L'avantage de la méthode est d'éviter presque complètement toute *perte* de charge et cet avantage est encore plus important dans le cas de la pyro-électricité que dans le cas de la piézo-électricité. En effet, dans le dernier cas, l'excitation est instantanée, tandis que dans le premier elle demande toujours un certain temps, eu égard à la lenteur avec laquelle une différence de température s'établit.

Je commencerai par décrire le dispositif électrique employé (*fig.* 1). K est la préparation cristalline prismatique avec les arm. -

tures métalliques A et B. L'armature A est reliée au sol, B au fil d'un électromètre de Hankel E de très petite capacité. P est une batterie de Krüger, dont le circuit est fermé à travers une très grande résistance R; un contact à curseur S établit la communication avec un des conducteurs d'un condensateur de mesure C,

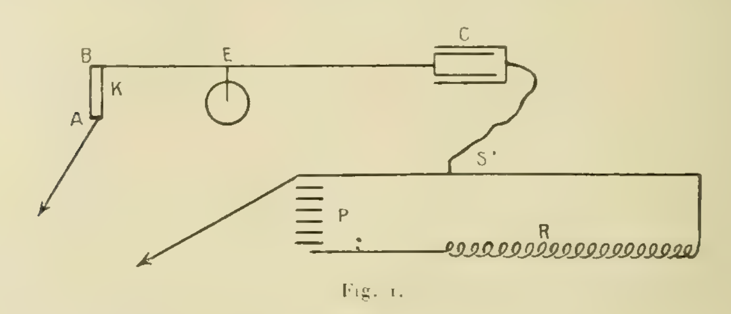


Fig. 1.

modèle de Harms, dont l'autre conducteur est également relié au fil de l'électromètre. Si, après une mise à la terre passagère de l'armature B, le cristal K est excité par un changement de température, le fil de l'électromètre peut être ramené au zéro par un déplacement convenable de S. La situation finale de S, mise en rapport avec la capacité du condensateur C, permet de déterminer la charge développée (et compensée) sur B et par conséquent aussi la constante pyro-électrique.

Pour pouvoir lui communiquer le changement de température désiré, la préparation cristalline avait reçu la forme d'une colonne prismatique mince et courte d'environ $2 \times 3 \times 10^{mm}$, et était fixée dans l'axe d'un tube en laiton à paroi mince; sur ce tube était enroulée une couche d'un mince fil isolé et là-dessus était glissé un second tube de laiton mince. Tout ce système était plongé dans un bain de température constante, à la température duquel s'établissait un premier état d'équilibre thermique et électrique dans le système.

En envoyant un faible courant électrique à travers le fil en spirale, on produisait alors un second état d'équilibre thermique et l'on déterminait en même temps par la méthode décrite ci-dessus la charge mise en liberté sur les armatures A et B. Après interruption du courant, la première température se rétablissait et l'on mesurait également la charge qui prenait naissance.

Les températures du cristal furent mesurées au moyen d'un thermo-élément étalonné, appliqué contre le cristal. On contrôla que la température de la préparation cristalline était sensiblement constante. Un changement qui se serait produit de la même façon dans les deux températures combinées n'aurait d'ailleurs pas troublé notablement les résultats.

L'accord entre des observations répétées sur la même préparation ou entre les observations faites sur diverses préparations d'un même cristal fut très satisfaisant.

Les observations furent faites sur la plupart des cristaux dont M. Hayashi mesura il y a quelques années la pyro-électricité à 20° C.; les matériaux étaient les mêmes que ceux qu'il avait préparés et employés. C'étaient trois espèces de tourmaline (verte, jaune, rouge), puis les sels : sulfate double de lithium et de sodium, ditartrate de strontium tétrahydraté, sulfate de lithium monohydraté, tartrate neutre de potassium, sulfate double de potassium et de lithium, tartrate droit d'ammonium, séléniate double de lithium et de sodium hexahydraté, séléniate de lithium monohydraté. Les nouvelles mesures ont été faites par M. Ackermann.

Les préparations de tourmaline purent être examinées depuis la température d'ébullition normale de l'hydrogène jusque vers 400° C.; les sels ne permettaient évidemment pas de dépasser 100° C.

Malgré les très grandes différences dans les valeurs absolues de l'excitation pyro-électrique, qui varient dans le rapport 1:30, toutes les substances examinées présentent aux basses températures la même allure, savoir une diminution à zéro de l'excitation pyro-électrique lorsque la température (absolue) tend vers zéro; cette allure paraît être la même que celle observée par M. Nernst et ses collaborateurs pour la chaleur spécifique. Aux températures les plus élevées qui puissent être atteintes, les sels présentent aussi pour la pyro-électricité une allure semblable à celle de la chaleur spécifique; leur excitation paraît notamment tendre vers une valeur limite. Pour la tourmaline, on a pu constater avec une parfaite certitude qu'après une diminution de l'ascension, il se produit une nouvelle augmentation.

La figure 2 représente ce type; l'étendue αβ correspond au

domaine de températures qu'il est possible d'examiner pour les sels.

Ces résultats paraissent particulièrement surprenants, si l'on se rappelle que les observations de piézo-électricité qui furent faites

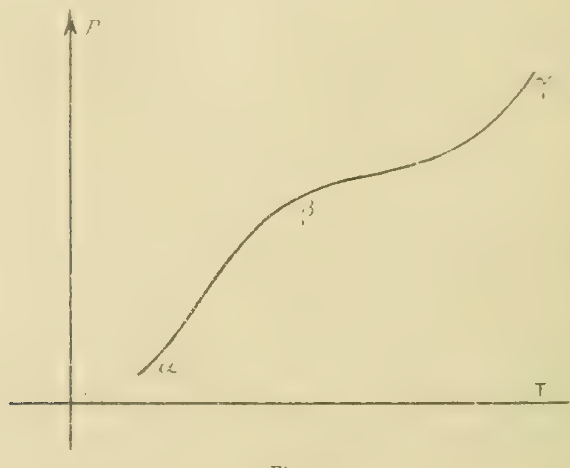


Fig. [illegible].

d'abord dans le laboratoire de M. Röntgen (Munich), puis dans celui de M. Kamerlingh Onnes (Leiden), donnèrent pour l'excitation piézo-électrique jusqu'aux températures les plus basses une dépendance fort insignifiante de la température.

Pour interpréter les résultats esquissés sur la pyro-électricité, on doit tenir compte de ce que l'action de la température est *double* : il y a une action que l'on pourrait appeler *directe* et une autre *indirecte*. L'action directe est la partie qui resterait si l'on pouvait annuler artificiellement toute déformation du cristal; je l'appelle la *pyro-électricité vraie*. L'action indirecte est celle qui s'exercerait, si l'on produisait mécaniquement, sans variation de température, la déformation obtenue par changement de température; elle est de nature piézo-électrique; je l'appelle la *fausse* pyro-électricité. Cela peut être exprimé en représentant l'excitation pyro-électrique p par la formule

$$p = p' + p''.$$

Suivant les formules que j'ai données il y a à peu près [illegible] ans,

la fausse pyro-électricité p_1 peut être représentée par l'expression

$$p_1 = \sum a \sum d .$$

où les a_h représentent certains coefficients de dilatation thermique, les d_k certains modules piezo-électriques; les c_{hk} sont des constantes d'élasticité de la substance.

Or, d'après ce qui vient d'être remarqué, les d_k ne présentent pas une diminution considérable lorsque la température s'abaisse. Une allure semblable est fournie pour les c_{hk} aussi bien par la théorie que M. Grüneisen a développée précédemment que par l'expérience. Par contre, la théorie et l'observation indiquent une diminution des a_h suivant une allure analogue à celle présentée par la chaleur spécifique et la même allure est exigée par la relation ci-dessus pour la fausse pyro-électricité p_1.

Les observations sur $p = p_0 + p_1$ donnent donc aussi la même chose pour la pyro-électricité vraie. Il n'y a en effet aucune difficulté à relier cette fonction à l'énergie cinétique d'une même façon que la chaleur spécifique. Une méthode tout à fait grossière, mais particulièrement simple, par laquelle on peut établir une pareille relation, est celle-ci, qu'on admet l'existence dans un cristal de dipôles, qui vibrent l'un vis-à-vis de l'autre et s'entre-choquent dans une position moyenne. La moyenne distance est alors approximativement proportionnelle à la racine carrée de l'énergie cinétique.

De pareilles considérations paraissent montrer que la vraie pyro-électricité aussi peut ou doit être mise en relation avec l'hypothèse des quanta et il me semble que cela n'est pas sans intérêt. L'allure plus compliquée de p dans le cas de la tourmaline semblerait donc indiquer l'existence de deux domaines de vibrations propres.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. VOIGT.

M. Langevin. — Au lieu de supposer, comme le fait M. Voigt, que le cristal pyro-électrique contient des dipôles de moment variable avec la température, ne pourrait-on pas admettre la présence de dipôles de moment constant et d'orientation variable ? Au lieu d'être nulle à basse température, la polarisation du cristal serait, au contraire, maximum, mais ne se manifesterait par la production d'aucun champ électrique, parce que les charges fictives qui la représentent seraient exactement compensées par des charges vraies superficielles produites, grâce à la conductibilité soit de l'air environnant, soit du cristal lui-même. La somme de ces charges vraies est nulle.

Si l'on élève la température, l'agitation thermique produit un désordre croissant d'orientation et diminue la polarisation globale sans changement des moments individuels. La compensation n'existant plus entre les charges fictives et les charges vraies, un champ électrique apparaît à l'extérieur du cristal donnant lieu à la pyro-électricité.

Un cristal pyro-électrique serait ainsi exactement comparable à un cristal ferromagnétique. Sous l'action d'un champ moléculaire qui est peut-être dû à une même cause dans les deux cas, il y aurait polarisation électrique ou magnétique spontanée, saturation spontanée décroissante quand la température s'élève en raison de l'agitation thermique superposée à l'action du champ moléculaire.

L'absence de masses magnétiques vraies permet d'observer la polarisation magnétique tout entière, tandis que l'existence des masses électriques vraies ne permet d'observer que les variations de la polarisation électrique avec la température, par exemple.

M. Voigt. — Cette représentation m'est aussi tout à fait familière; je n'ai mentionné l'autre que parce qu'elle représente encore plus simplement le moment résultant.

Les mesures pyro-électriques ne se rapportent qu'aux *changements* de ce moment et non à sa valeur absolue. On peut rendre sensible en quelque sorte la valeur absolue en rompant un barreau

cristallin; il se produit alors sur les cassures des charges qui proviennent des moments absolus.

M. Langevin. — Quand le cristal est brisé, on mesure les charges vraies présentes sur une portion de sa surface et, par suite, la polarisation qu'elles compensent, à condition cependant qu'il ne se soit pas produit de nouvelles charges vraies au moment de la rupture. Il est probable, par exemple, que le champ électrique intense, apparu entre les deux faces de la coupure, donne lieu à une décharge disruptive par effluve dans l'air, d'où apport de nouvelles charges vraies sur les surfaces nouvellement créées. Ce champ électrique, égal à 4π fois la polarisation spontanée du cristal, doit en général être assez intense pour provoquer l'effluve.

C'est probablement ainsi que s'expliquent les phénomènes de triboluminescence, en particulier les effluves observées quand on brise un morceau de sucre dans l'obscurité.

M. Voigt. — Une pareille compensation se produit certainement : l'observation ne fournit donc qu'une limite inférieure pour le moment absolu. Je pense aussi que la luminescence qui se produit lors de la rupture de nombreux cristaux est en rapport avec cette compensation. Pour la constater, j'ai engagé M. Hayashi à briser dans l'obscurité des prismes taillés dans des cristaux de sucre et différemment orientés. Les prismes parallèles à l'axe polaire donnaient le maximum de luminescence, les prismes perpendiculaires à cet axe n'en donnaient pas du tout. Cela est d'accord avec la manière de voir exposée.

M. Brillouin. — La séparation des fréquences-limites relatives au phénomène pyro-électrique vrai de la tourmaline, et au phénomène pyro-électrique faux (ou pyro-électrique de réseau), me paraît très intéressante. Elle fait espérer qu'une séparation analogue pourrait être observée dans les études piézo-optiques, et qu'en les poursuivant à température de plus en plus basse, on verrait disparaître l'influence de l'anisotropie du réseau avant celle de l'anisotropie propre à la molécule (ou aux atomes). Cela permettrait de séparer expérimentalement l'effet de ces deux anisotropies.

THÉORIE MOLÉCULAIRE DES CORPS SOLIDES

Par M. E. GRUNEISEN.

Le but de la théorie moléculaire des corps solides est d'indiquer un système d'atomes et d'électrons qui réunit en soi les propriétés des corps solides. La condition fondamentale pour atteindre ce but est de connaître la structure de l'atome et les actions mutuelles entre atomes et électrons. Bien que l'on s'occupe activement d'élucider ces questions par la théorie et par l'expérience, nos connaissances sont encore tellement imparfaites que nous devons avouer que, dans l'établissement d'une théorie moléculaire des corps solides, nous sommes encore loin du but.

Mais l'expérience a appris que, bien que les liaisons entre les atomes et les électrons soient extraordinairement intimes dans les corps solides, ainsi que le prouve, par exemple, la relation découverte par Haber [1] entre les fréquences propres infra-rouges et ultra-violettes, beaucoup de propriétés des corps solides peuvent être interprétées par des idées atomistiques, sans qu'on ait à considérer la présence des électrons. C'est à ces propriétés-là des corps solides que je désire me borner dans ce qui suit.

Nous considérerons l'atome comme un édifice de forme inconnue dont la masse est égale au poids atomique chimique, et qui est armé de forces qui déterminent ses propriétés chimiques et physiques. Nous ne devons pas nous représenter pour cela les forces atomiques chimiques et physiques comme séparées. Il est tout à fait conforme aux idées modernes [2], de ramener les propriétés chimiques et physiques, au moins partiellement, aux mêmes forces. Car, tout

[1] F. Haber, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. 1117.

[2] Voir par exemple W. Nernst et F.-A. Lindemann, *Sitzungsber. Akad. Berlin*, 1912, p. 1160; F. Haber, *loc. cit.*; J. Stark, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik.*, t. V, 1908, p. 124.

comme la théorie de la valence en chimie, la théorie de l'élasticité exige des forces atomiques qui dépendent, non seulement de la distance, mais aussi de la direction [1]. On a observé en outre [2] qu'il existe des relations très nettes entre les forces chimiques et la compressibilité. C'est pour en rendre compte que Richards a admis la compressibilité de l'atome. Il pense [3] qu'aucune autre hypothèse connue ne saurait expliquer que la formation d'une combinaison d'un élément fortement compressible est accompagnée d'une diminution de volume plus grande que la formation d'une combinaison analogue d'un élément moins compressible, dans des circonstances égales d'ailleurs. Quelque commode et utile que puisse être l'hypothèse de Richards, elle ne saurait cependant résoudre l'énigme des forces atomiques; il s'agit, en effet, précisément, d'expliquer la compressibilité du volume atomique en partant des forces atomiques.

I. — La capacité d'énergie des corps solides monoatomiques.

Dans les considérations qui vont suivre, nous entendrons par capacité d'énergie uniquement l'augmentation d'énergie que subit un corps lorsqu'on le chauffe à volume v_0 constant à partir du zéro absolu. Cet accroissement d'énergie se distingue de celui à pression constante par suite de la dilatation thermique du corps. Nous commençons donc par ne pas tenir compte de celle-ci. Lorsqu'en différentiant la capacité d'énergie par rapport à la température T nous formons la chaleur atomique, nous obtenons C_{v}, alors que, en partant du C_p observé, nous ne pouvons calculer que C_v, au moyen de l'équation thermodynamique bien connue donnant C_p-C_v. Mais, pour la comparaison des calculs suivants avec l'expérience, la faible différence entre C_v et C_{v_0} est sans importance. Nous laisserons donc l'indice o de côté.

L'expérience apprend, comme on le sait, que la chaleur atomique C_v des éléments solides monoatomiques, dont nous supposerons

[1] W. Voigt, *Abh. d. Ges. d. Wiss. Gottingen*, t. XXXIV, 1887.

[2] Th. W. Richards, par exemple *Faraday Lecture*, 1911; W. Nernst et F.-A. Lindemann, *loc. cit.*

[3] *Loc. cit.*

l'allure représentée dans un diagramme C_v, T, s'abaisse d'une façon excessivement rapide du côté des basses températures, à partir de la valeur de Dulong-Petit, qui reste assez bien constante dans un intervalle de température moyen, et qu'elle finit par suivre de très près l'axe des températures, tandis que vers les hautes températures elle augmente lentement.

Comment la théorie moléculaire doit-elle interpréter ce résultat?

L'ancienne théorie admettait que les atomes d'un corps solide cristallisé sont liés, par les forces agissant sur eux, à des situations d'équilibre autour desquelles ils effectuent en première approximation des vibrations quasi élastiques. Comme dans ce cas la moyenne énergie potentielle devait être égale à la moyenne énergie cinétique et que, pour cette dernière, on admettait comme valable le principe de l'équipartition, on devait, en supposant que chaque atome a trois degrés de liberté, poser la moyenne énergie à la température T égale à $3kT$ $\left(k = 1{,}36.10^{-16}\,\frac{\text{erg}}{\text{degré}}\right)$, donc celle d'un atome-gramme avec N véritables atomes [1] égale à

$$E_N = 3NkT = 3RT.$$

On déduisit de là, en différentiant par rapport à T, la chaleur atomique

$$C_v = 3R,$$

de sorte qu'on avait trouvé ainsi une explication théorique de la relation découverte par Dulong et Petit, que la chaleur atomique de la plupart des éléments, à la température ordinaire, oscille autour de la valeur 3R = 5,96.

Mais comment fallait-il expliquer les écarts aux basses températures et aux températures élevées ?

Richarz [2] a indiqué trois causes qui, d'après lui, pouvaient venir ici en ligne de compte. D'abord, la formation de molécules complexes ou l'agglomération aux basses températures, donc une diminution du nombre des degrés de liberté. Je ne vois pas comment cette manière de voir pourrait être mise d'accord avec le fait, que

---

(1) Boltzmann, *Sitzungsber. Wien*, II, t. LXIII, 1871, p. 731.

(2) F. Richarz, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. LVIII, 1908, p. 356; t. LIX, p. 146

la compressibilité des corps solides monoatomiques ne se modifie qu'infiniment peu aux basses températures. En effet, pour qu'il se produise une diminution du nombre des degrés de liberté, on devrait admettre que les complexes deviennent rigides. Malgré cette objection, déjà souvent faite, l'hypothèse de l'agglomération a trouvé récemment un nouveau défenseur dans C. Benedicks [1]. Celui-ci développe une théorie de l'agglomération, qui conduit sans quanta à la loi de répartition de l'énergie de Planck. Je suppose qu'une contradiction est cachée dans sa théorie. Car l'application de la loi de répartition de Planck au corps solide conduit à une faible variation de la compressibilité aux basses températures [2], ce qui est contraire à l'agglomération supposée.

Comme deuxième cause de la dépendance de la chaleur atomique de la température, Richarz [3] cite le fait que pour les éléments à faible poids et volume atomiques les amplitudes ne sont plus petites vis-à-vis des distances des centres de gravité des atomes. Alors l'énergie potentielle φ d'un atome individuel, provenant de l'action combinée des atomes voisins, ne peut plus être considérée comme une fonction du second degré des écarts de la position d'équilibre, mais on doit également tenir compte des puissances plus élevées. Comme seules des puissances paires des écarts peuvent entrer en ligne de compte, on peut poser

$$\varphi = \varphi_2 + \varphi_4 + \ldots$$

où φ_2 est une fonction homogène du deuxième degré des écarts, φ_4 une fonction semblable du quatrième, etc.

Or, Richarz déduit du théorème du viriel que l'énergie potentielle moyenne devient

$$\varphi = \varphi_2 + \varphi_4 + \ldots$$

mais l'énergie cinétique moyenne

$$L = \varphi_2 + 2\bar{\varphi}_4 + \ldots.$$

Ce n'est donc qu'en s'arrêtant aux termes du second degré qu'on

---

(1) C. Benedicks, *Ann. d. Phys.*, t. XLII, 1913, p. 133.
(2) *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. 491.
(3) F. Richarz, *Ann. d. Phys. u. Chem.*, t. XLVIII, 1893, p. 708.

trouve la loi de Dulong-Petit. Dans le cas où l'on doit tenir compte aussi des termes du quatrième degré, Richarz pose de nouveau

$$E = \varphi_2 + \varphi_4 = \frac{3}{2} k T,$$

d'où résulte alors

$$\bar{\varphi} = \bar{\varphi}_2 + \bar{\varphi}_4 = \frac{3}{2} k T - \bar{\varphi}_4,$$

donc

$$C_v = 3R - N \frac{d\bar{\varphi}_4}{dT}.$$

On doit reconnaître qu'on a découvert là une cause de petits écarts à la valeur normale de la chaleur atomique, mais elle ne se fait sentir, en tout cas, qu'aux hautes températures, où $\bar{\varphi}_4$ n'est pas négligeable vis-à-vis de $\bar{\varphi}_2$.

Pour les métaux, Richarz, Kœnigsberger et d'autres ont en outre indiqué la possibilité d'attribuer des degrés de liberté aux électrons de conduction. Mais que les électrons vibrants, auxquels on ramène les fréquences propres ultraviolettes, n'entrent pas encore en considération dans le calcul de la chaleur spécifique de l'état *solide*, c'est là un point qui est à peu près généralement admis. D'après la théorie de Planck, cela résulte sans plus de la hauteur des fréquences.

Enfin, voici encore un point (¹) à considérer dans l'augmentation de la chaleur atomique aux hautes températures. Si les atomes d'un cristal solide ne sont pas en rotation, c'est qu'ils sont maintenus dans leur direction par des moments de rotation, sous l'influence desquels ils peuvent aussi effectuer des vibrations. Il se peut que la fréquence de ces vibrations soit telle que, d'après la théorie des quanta, ces degrés de liberté se fassent sentir à des températures élevées.

On peut donc dire que plusieurs causes peuvent être rendues responsables de l'augmentation de la chaleur atomique au-dessus de la valeur 3R. Toutefois, les circonstances ne sont pas encore bien expliquées, ni expérimentalement ni théoriquement. Quant à l'abaissement de la chaleur atomique au-dessous de la valeur 3R,

---

(¹) Conf. J.-H. Jeans, *La théorie du rayonnement et les quanta* (Premier Conseil de physique Solvay, 1912), p. 63.

pour lui la seule explication qui soit encore admissible est celle qui renonce au principe de l'équipartition de l'énergie.

Einstein (¹) fut le premier à faire observer que, si l'expression

$$(1)\qquad \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1},$$

déduite par Planck pour l'énergie moyenne du résonateur électrique en équilibre avec le rayonnement noir, était confirmée par l'expérience, on aurait probablement à poser la même expression pour l'énergie moyenne d'un atome vibrant dans les liaisons du corps solide. En supposant d'abord que les vibrations de tous les N atomes d'un atome-gramme soient sensiblement monochromatiques, il obtint

$$(2)\qquad E_N = 3R\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1} = 3RT\frac{\xi}{e^{\xi}-1}$$

$\left(\beta = \frac{h}{k}, \xi = \frac{\beta\nu}{T}\right)$ pour l'énergie de vibration et

$$(3)\qquad C_v = 3R\frac{\xi^2 e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2}$$

pour la chaleur atomique. Celle-ci se trouvait donc être une fonction universelle du quotient d'une constante ν caractéristique de l'atome et de la température absolue T.

Bien que cette idée d'Einstein se soit montrée immédiatement très fertile, puisque la chute de la chaleur atomique pour les corps monoatomiques suivant une fonction universelle de $\frac{\nu}{T}$, ayant le caractère général de la fonction d'Einstein, se vérifia, les expériences, surtout celles de Nernst et de ses élèves, apprirent que dans les détails la théorie était encore insuffisante. Einstein (²) reconnut qu'il n'est pas permis de considérer les vibrations thermiques comme monochromatiques, puisque les atomes sont liés entre eux. L'énergie d'un atome-gramme doit plutôt être représentée par

(¹) A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, t. XXII, 1907, p. 180 et 800.

(²) A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, t. XXXV, 1911, p. 679.

l'intégrale

$$(4) \qquad E_N = \int_0^\infty \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} f(\nu)\, d\nu,$$

où $f(\nu)$ doit être considéré comme la probabilité relative de la fréquence ν. Cette idée tout à fait juste, comme on le reconnut plus tard, exigea donc la solution du problème de déterminer toutes les vibrations atomiques possibles dans un corps solide, ainsi que leur probabilité relative.

Ce problème fut attaqué à la fois, et de deux façons différentes, par Debye et par Born et v. Kármán, et il fut résolu jusqu'à un certain point. Les deux recherches concordent en ce sens, que l'atome-gramme est considéré comme un système de N points-masses, à trois degrés de liberté et ayant entre eux des liaisons; ce système a en général 3N fréquences propres différentes, aussi longtemps que les forces directrices, qui poussent l'atome vers sa position d'équilibre, sont constantes. Dans la théorie des systèmes accouplés vibrant librement, on prouve [1] que la vibration de chaque oscillateur peut être représentée par une superposition des 3N vibrations propres sinusoïdales. Dans le cas où il n'y a pas d'amortissement, toutes les vibrations des différents oscillateurs ont la même phase ou des phases opposées. Or Debye aussi bien que Born et v. Kármán emploient l'artifice consistant à attribuer à ces vibrations propres l'énergie de vibration moyenne

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

correspondant à leur fréquence ν; cette énergie n'appartient donc pas à un seul atome, mais est répartie, en général, sur tous.

Il reste encore à déterminer la probabilité $f(\nu)$ dans l'intervalle de ν à $\nu + d\nu$, et à sommer, d'après les indications de l'équation d'Einstein (4), pour les 3N fréquences. C'est dans cette partie la plus difficile du problème que les recherches des auteurs diffèrent.

Partant de l'idée que les vibrations thermiques reposent sur les forces élastiques, de telle façon que les ondes calorifiques les plus

[1] Voir par exemple RAYLEIGH, *Theory of Sound*, I, 1894, p. 107.

lentes sont identiques aux vibrations élastiques que nous connaissons. Debye [1] entreprend témérairement de déduire la répartition $f(\nu)$ des fréquences des vibrations thermiques des équations différentielles de la théorie classique de l'élasticité. Il traite les vibrations élastiques d'une sphère isotrope et homogène dans le cas où les déplacements sont nuls à la surface de la sphère. Cette condition limite correspond évidemment au cas d'une sphère en équilibre avec l'ambiance, puisqu'il n'y a alors pas d'énergie cédée ni enlevée par la surface. Debye trouve que le nombre de vibrations propres inférieures à une fréquence déterminée ν est donné par

$$(5) \qquad z = \nu^3 v F,$$

où v est le volume et F une grandeur calculée à partir des vitesses d'ondes élastiques. Si c_t signifie la vitesse des ondes torsionnelles, c_l celle des simples ondes de dilatation ou des ondes longitudinales sans contraction transversale, on a

$$(6) \qquad F = \frac{4\pi}{3}\left[2\left(\frac{1}{c_t}\right)^3 + \left(\frac{1}{c_l}\right)^3\right] = \frac{4\pi}{c_m^3},$$

où c_m représente une vitesse moyenne. L'équation (5) donne comme nombre des vibrations dans l'intervalle $d\nu$

$$(7) \qquad dz = 3\nu^2 v F\, d\nu,$$

donc pour la probabilité des vibrations dans l'intervalle $d\nu$

$$(8) \qquad f(\nu) = 3\nu^2 v F.$$

On voit donc que la probabilité croît proportionnellement au carré de la grandeur de ν.

Or, comme la forme du corps élastique, qui est prise comme base du calcul, ne peut avoir une influence sur le résultat obtenu ici, l'équation (8) peut être considérée comme valable pour un atome-gramme de forme quelconque. Mais, alors que dans un milieu continu une infinité de vibrations sont possibles, le système à liaisons édifié d'atomes ne peut avoir que 3N vibrations, pour lesquelles à proprement parler l'équation (5) n'est plus exacte. Si on la considère toutefois avec Debye comme une approximation,

---

[1] P. Debye, *Ann. d. Phys.*, t. XXXIX, 1912, p. 789.

ce qui est surtout permis aux basses températures, on peut tenir compte de ce que le nombre des vibrations est limité en arrêtant la série indéfinie au $3N^{ième}$ terme. La fréquence maximum ν_m de cette vibration est alors déterminée par cette condition, que le nombre des vibrations au-dessous de ν_m est égal à $3N$. On a donc d'après (6) :

$$3N = \nu_m^3 F. \tag{9}$$

En éliminant F entre (8) et (9) il vient

$$f(\nu) = \frac{9N\nu^2}{\nu_m^3}, \tag{10}$$

et il résulte donc de (7)

$$E_N = \frac{9N}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}\nu^2\, d\nu.$$

Si l'on introduit sous le signe d'intégration la variable $\frac{\beta\nu}{T} = \xi$, on obtient

$$E_N = 9NkT\left(\frac{T}{\beta\nu_m}\right)^3 \int_0^{\frac{\beta\nu_m}{T}} \frac{\xi^3\, d\xi}{e^{\xi} - 1}. \tag{11}$$

L'énergie d'un atome-gramme est donc égale à la valeur de Dulong-Petit, multipliée par un facteur qui est une fonction universelle de $\frac{\nu_m}{T}$.

En différentiant par rapport à T on obtient la chaleur atomique

$$C_v = 3Nk\left[\frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3\, d\xi}{e^{\xi} - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}\right], \tag{12}$$

où x remplace $\frac{\beta\nu_m}{T}$.

La chaleur atomique C_v *des corps solides monoatomiques est donc une fonction universelle de* $\frac{\nu_m}{T}$.

La différence des formules (11) et (12) de Debye, vis-à-vis des formules primitives d'Einstein (2) et (3), réside donc uniquement en ceci, que la forme de la fonction universelle de $\frac{\nu}{T}$ est changée en une autre. Tout comme avant, la capacité d'énergie et la chaleur atomique sont complètement déterminées par une seule fréquence

caractéristique ν_m. Mais au point de vue de la forme de la fonction, la différence est extraordinairement grande.

Comme Debye a considéré toutes les fréquences depuis o jusqu'à ν_m et comme il est mis à la base de la forme de l'expression (1) qu'à basse température cette expression prend des valeurs d'autant plus grandes que ν est plus petit, il faut que dans la formule de Debye, pour la capacité d'énergie, les contributions des vibrations thermiques lentes produisent précisément à basse température un grand écart de la formule d'Einstein. Et en effet, l'expression d'Einstein pour C_v tend exponentiellement vers zéro, alors que Debye trouve pour le cas limite de la température la plus basse $\left(\text{avec moins de 1 pour 100 d'écart lorsque } T < \frac{\beta\nu_m}{12}\right)$

$$C_v = 3\,R\,\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\beta\nu_m}\right)^3. \tag{13}$$

A des températures suffisamment basses la chaleur atomique devient proportionnelle à la troisième puissance de la température absolue, et la capacité d'énergie devient proportionnelle à la quatrième puissance.

D'après l'équation (9), le facteur de proportionnalité de (13) doit être calculable à partir des propriétés élastiques du corps solide.

Avant de soumettre la théorie de Debye au contrôle de l'expérience, nous voulons encore parler rapidement des résultats de la théorie de Born et v. Kármán (1).

Ces auteurs choisissent comme modèle d'un corps solide monoatomique non pas un milieu continu isotrope, mais un réseau cubique infiniment étendu. Aux nœuds du réseau ils placent les atomes. Entre les atomes voisins agissent des forces qui sont proportionnelles au déplacement relatif de deux atomes et sont prises, pour le reste, telles qu'elles correspondent aux forces élastiques dans un cristal cubique. En établissant les vibrations possibles dans ce système à liaisons, on trouve que l'équation (7) de Debye, pour la répartition des vibrations dans toute l'étendue des fréquences, est encore applicable exactement au réseau cristallin, si l'on remplace la fréquence ν par l'inverse de la longueur d'onde $\frac{1}{\lambda}$.

(1) M. Born et Th. v. Kármán, *Phys. Zeitsch.*, t. XIII, 1912, p. 297; t. XIV, 1913, p. 15 et 65.

Entre ν et λ existe la loi de dispersion

$$\nu_i = \frac{c_i}{\lambda} \qquad (i = 1, 2, 3).$$

où les coefficients c_i, les vitesses de propagation du son, sont des fonctions déterminées de λ et de la direction des ondes. L'indice i caractérise l'onde longitudinale et les deux ondes transversales. On trouve pour le réseau ponctuel régulier cinq fréquences maximum différentes, au voisinage desquelles il y a une accumulation des vibrations. Les diverses fréquences limites correspondent aux ondes longitudinales et transversales les plus courtes qui puissent parcourir le réseau dans les directions des arêtes, des diagonales des faces et des diagonales cubiques des cubes élémentaires.

Dans l'application pratique de la théorie, il s'agit maintenant de déterminer une vitesse moyenne des ondes. Si l'on considère les vitesses comme indépendantes de la direction et aussi comme indépendantes de la longueur d'onde jusqu'aux ondes calorifiques les plus courtes, on calcule la vitesse moyenne c_m comme chez Debye. On obtient donc aussi les formules d'approximation (11) et (12) pour E_v et C_v. Mais cette façon d'agir est justifiée tout au plus pour des corps isotropes ou des métaux quasi isotropes. Déjà dans les cristaux cubiques la vitesse moyenne ne peut être déterminée que par des calculs particuliers, qui n'ont été effectués jusqu'ici que dans le cas d'une faible anisotropie. Dans le cas de forte anisotropie, où les vitesses du son varient considérablement avec la direction, on ne peut pas s'attendre à ce qu'on arrive au résultat au moyen des formules de Debye seulement.

Il y a encore un autre résultat du travail de Born et v. Kármán dont nous devons faire mention ici, parce qu'il nous servira à interpréter les phénomènes observés dans des solides polyatomiques. Ces auteurs se demandent quelles sont les vibrations d'un réseau cubique aux nœuds duquel se trouvent alternativement des atomes de masses m_1 et m_2. Au lieu de ce système compliqué, les auteurs ne traitent, il est vrai, qu'un système à une dimension, formé de points équidistants portant alternativement les masses m_1 et m_2. Des forces directrices constantes s'opposent d'ailleurs au changement de distance de deux masses voisines. Si $m_1 \neq m_2$, on obtient deux domaines de fréquence entre lesquels se partagent les vibra-

tions du système. L'un de ces domaines s'étend

$$\text{de } 0 \text{ à } \sqrt{\frac{D}{m_1}},$$

où D est un facteur proportionnel à la force directrice, le second s'étend

$$\text{de } \sqrt{\frac{D}{m_2}} \text{ à } \sqrt{D\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}.$$

La dernière fréquence, c'est-à-dire la plus haute, est celle pour laquelle toutes les masses m_1 vibrent en même temps contre toutes les masses m_2. Plus m_2 devient petit vis-à-vis de m_1, plus le second domaine de fréquence se rétrécit en tendant vers

$$\sqrt{\frac{D}{m_2}},$$

tandis que le premier domaine conserve son étendue.

Born et v. Kármán pensent que les rapports sont analogues dans l'espace à trois dimensions, c'est-à-dire que là aussi il y a deux domaines spectraux tout à fait séparés, dont les vibrations limites correspondantes sont inversement proportionnelles aux racines carrées des masses.

Vérification expérimentale de la théorie de Debye. — Ainsi que Debye l'a montré lui-même, et comme le montrèrent plus tard Nernst et Lindemann, la formule (12) convient encore mieux pour la représentation de la chaleur atomique d'un élément solide monoatomique que l'ancienne formule empirique de Nernst et Lindemann, au sujet des bons résultats de laquelle M. Nernst [1] a fait ici un rapport il y a deux ans. Ce qu'il faut surtout faire remarquer, c'est que la chaleur atomique du diamant, pour laquelle la formule de Nernst-Lindemann donne, aux températures les plus basses, jusqu'à 90° abs., des valeurs beaucoup trop faibles, prend, d'après la formule de Debye, des valeurs un peu trop élevées, il est vrai, mais est représentée par cette formule avec une erreur relative beau-

[1] W. Nernst, *La théorie du rayonnement et les quanta* (Premier Conseil de physique Solvay), 1912, p. 254.

coup plus petite. Le Tableau I donne la comparaison des observations de Nernst, Koref, Dewar et Weber avec la formule de Debye, dans laquelle on a posé [1]

$$\beta\nu_m = 1860.$$

TABLEAU I.

Diamant ($\beta\nu_m = 1860$).

T	C_p observé.	C_p calculé.	Différence (obs.-calc.).
88	0,028	0,049	−0,021
92	0,035	0,058	−0,023
205	0,618	0,61	+0,008
209	0,662	0,66	+0,002
220	0,72	0,74	−0,02
222	0,76	0,75	+0,01
243	0,95	0,975	−0,025
262	1,14	1,10	+0,04
284	1,35	1,32	+0,03
306	1,58	1,54	+0,04
331	1,84	1,82	+0,02
358	2,12	2,07	+0,05
413	2,66	2,61	+0,05
1169	5,45	5,49	−0,04

Faisons encore observer que l'intervalle de température dans lequel la loi simple en T^3, équation (13), est vérifiée à moins de 1 pour 100 près, s'étend pour le diamant de $T = 0$ à $T = 150$. Malheureusement les constantes élastiques du diamant n'ont pas été observées, de sorte qu'ici la vérification de la formule (9), c'est-à-dire

$$(9a) \qquad \nu_m = \left(\frac{3N}{cF}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

n'était pas possible. Pour cette vérification nous ne disposions que des métaux quasi isotropes. Debye employa les constantes élastiques relatives à la température ordinaire et trouva ainsi des

[1] D'après W. NERNST et F. A. LINDEMANN, *Sitzungsber. Akad. Berlin*, 1912, p. 1160.

valeurs de ν_m qui s'accordaient particulièrement bien avec celles qu'il faut mettre dans sa formule, pour représenter les chaleurs atomiques (Tableau II).

TABLEAU II.

	$\beta\nu_m$ d'après l'équation (9*a*).	$\beta\nu_m$ Chaleur spécifique.
Al	399	396
Cu	329	309
Ag	212	215
Pb	72	95

Il est vrai que cet accord est dû en partie au hasard, ainsi que Eucken (¹) l'a montré récemment. En effet, si l'équation (9*a*) était exacte, ν_m devrait en réalité être proportionnel à la racine carrée du module de torsion, lequel change relativement fort avec la température pour quelques métaux, comme Pb et Al. Or, Eucken a calculé les valeurs des fréquences pour des températures très basses en tenant compte de cette variation avec la température et il a montré que ces valeurs ne s'accordent plus avec celles observées pour C_v. Cela ne doit pas encore nous faire douter de la validité de l'équation (9*a*), surtout dans le domaine des températures très basses; mais nous aurons à songer, qu'à propos des constantes élastiques observées pour les métaux, des contradictions se sont déjà souvent présentées antérieurement, et que ces contradictions ont pu provenir de ce que le conglomérat cristallin, qui constitue les métaux que l'on a étudiés ordinairement, se comporte en réalité autrement que de simples cristaux métalliques au point de vue des propriétés élastiques et aussi au point de vue de la dépendance de la température. En faveur de cette manière de voir plaide encore, comme le fait observer Eucken, le fait que l'allure générale de la chaleur atomique avec la température peut, pour toute une série de métaux, être bien représentée par la fonction de Debye en employant une valeur ν_m *constante*, alors que de (9*a*), combiné avec les observations relatives à la variabilité du module de torsion, il résulterait

(¹) A. EUCKEN, *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XV, 1913, p. 571.

une variabilité de ν_m tellement grande, qu'on devrait déjà en tenir compte dans le développement de la fonction de Debye.

Dans la suite nous nous placerons donc à ce point de vue, que l'équation (9 *a*) est valable pour de très basses températures, mais que la variabilité de ν_m avec T ne peut pas être déduite avec certitude de la variabilité observée du module de torsion; celle-ci peut être réellement trop grande.

Remarques sur les anciennes formules pour le calcul des fréquences. — Il y a deux ans, MM. Nernst et Einstein ont fait rapport ici sur des formules qui permettent de déduire la fréquence caractéristique de la formule de Nernst-Lindemann pour C_v de la compressibilité [1] et de la température de fusion [2]. Ces formules partent de l'hypothèse de vibrations atomiques monochromatiques. Elles conduisent néanmoins pour la fréquence à des valeurs qui, au point de vue de l'ordre de grandeur, concordent avec les fréquences limites ν_m, déduites par Debye. Cela était à prévoir. Car parmi toutes les vibrations propres du réseau atomique cubique non amorti, celle-là doit avoir à peu près la plus haute fréquence qui correspond à la vibration relative de deux atomes voisins en opposition de phase, parce qu'à masse vibrante égale les forces directrices ont la plus grande valeur. Mais cette vibration propre a une grande analogie avec la vibration monochromatique admise par Einstein et Lindemann dans la déduction de leurs formules.

Or, alors que la formule d'Einstein, qui ne contient que la compressibilité, peut être considérée comme dépassée par la formule (9 *a*) de Debye, qui requiert *deux constantes* d'élasticité, rien n'est changé à l'importance de la formule du point de fusion de Lindemann, comme bonne formule d'approximation. Elle doit seulement prendre un autre facteur numérique. Mais à *un* point de vue, dans tous les cas, la formule d'Einstein paraît s'accorder mieux avec l'expérience que l'équation (9 *a*) de Debye. La compressibilité change moins avec la température, et pour Al et Pb même beaucoup moins, que le module de torsion, de sorte qu'au sujet de la variabilité de ν_m avec la température, la relation d'Eins-

(1) A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, t. XXXIV, 1911, p. 170.
(2) F.-A. Lindemann, *Phys. Zeitschr.*, t. XI, 1910, p. 609.

tein donne probablement une meilleure idée que celle de Debye. D'après ce qui vient d'être dit, la cause n'en réside probablement que dans notre connaissance imparfaite des propriétés élastiques des cristaux métalliques.

II. — Déduction de l'équation d'état du solide monoatomique.

On a fait quelques essais d'établissement de l'équation d'état du corps solide isotrope monoatomique, lesquels se rapportent tous au cas d'une pression uniforme de tous les côtés. Des équations d'état où il est tenu compte d'un changement de forme n'ont pas encore été considérées jusqu'ici [1]. On n'a pas davantage essayé jusqu'ici d'établir des équations d'état pour des corps solides anisotropes.

Comme nous voulons maintenant tenir compte des changements de volume du corps solide, nous avons à composer l'énergie interne totale U_ν de l'atome-gramme au moyen de l'énergie de vibration E_ν, déduite dans le Chapitre I, et de l'énergie potentielle des atomes considérés comme en repos à leurs centres de vibration. Nous désignons cette partie de l'énergie par $F(v)$, de sorte que

$$U_\nu = E_\nu + F(v). \tag{14}$$

Disons encore que, si l'on déduit la formule de Debye en s'appuyant sur la nouvelle théorie de Planck, d'après laquelle l'énergie moyenne d'un résonateur est plus grande de $\frac{1}{2}h\nu$, on doit ajouter à E_ν un terme constant de grandeur $\frac{9}{8}Nh\nu_m$, que nous pouvons faire entrer dans $F(v)$. Cela ne change rien à ce qui va suivre.

La voie la plus simple pour arriver à l'équation du corps solide est celle qui a été suivie par Ornstein, Debye et Ratnowsky [2]. Ces auteurs calculent l'énergie libre ou l'entropie en partant des idées de Gibbs et Boltzmann et y introduisant l'hypothèse des

(1) Cela vient d'être fait par R. Ortvay, *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XV, 1913, p. 773.

(2) L. S. Ornstein, *Proc. Acad. Amsterdam*, t. XIV, 1912, p. 983; P. Debye, *Göttinger Wolfskehl Vortrag*, 1913; S. Ratnowsky, *Ann. d. Phys.*, t. XXXVIII, 1912, p. 637; *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XV, 1913, p. 75.

quanta de Planck. Si l'on admet, par exemple, que l'entropie de l'atome-gramme d'un solide monoatomique avec 3N vibrations propres, peut être identifiée avec l'entropie de 3N résonateurs de Planck, dont les fréquences s'accordent avec celles des vibrations propres, on trouve pour l'atome-gramme

$$S_N = \Sigma S_\nu,$$

où l'on doit poser, conformément à l'ancienne théorie de Planck,

$$S_\nu = k\left[\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right)\log\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right) - \frac{E}{h\nu}\log\frac{E}{h\nu}\right],$$

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Au lieu de faire la somme de tous les S_ν nous formons, en tenant compte de l'équation (10), l'intégrale

$$S_N = \int_0^{\nu_m} S_\nu f(\nu)\, d\nu = \frac{9N}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m} S_\nu \nu^2\, d\nu,$$

d'où résulte [1]

$$S_N = 9Nk\left(\frac{T}{\beta\nu_m}\right)^3 \int_0^{\frac{\beta\nu_m}{T}} \left[\frac{\xi e^\xi}{e^\xi - 1} - \log(e^\xi - 1)\right]\xi^2\, d\xi.$$

Nous tirons de là la conclusion, importante pour nous, que l'entropie est une fonction universelle du rapport $\frac{\nu_m}{T}$. Nous écrirons en abrégé

(15) $$S_N = S\left(\frac{\nu_m}{T}\right).$$

Comme il résulte de l'équation (11) de Debye pour l'énergie de vibration que $\frac{E_N}{\nu_m}$ est aussi une fonction universelle de $\frac{\nu_m}{T}$, nous pouvons nous figurer que dans (15) on ait exprimé $\frac{\nu_m}{T}$ au moyen de $\frac{E_N}{\nu_m}$ et nous obtenons

(16) $$S_N = f\left(\frac{E_N}{\nu_m}\right) = f\left[\frac{U_N - E(0)}{\nu_m}\right].$$

[1] S. RATNOWSKY, *loc. cit.*

Les relations thermodynamiques connues

$$\left(\frac{\partial S_N}{\partial U_N}\right)_v = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S_N}{\partial v}\right)_{U_N} = \frac{p}{T}$$

donnent

$$\frac{1}{\nu_m} f' = \frac{1}{T}, \qquad \left[-\frac{F'(v)}{\nu_m} - \frac{U_N - F(v)}{\nu_m^2}\frac{d\nu_m}{dv}\right] f' = \frac{p}{T},$$

et puis

(17) $$[p + F'(v)]v = -\frac{d\log\nu_m}{d\log v} E_N,$$

où E_N doit être remplacé par sa valeur tirée de l'équation (11). Nous laisserons dans la suite l'indice N de côté, parce qu'une confusion n'est plus à craindre.

Nous avons supposé ici que la fréquence est une fonction du volume, ce qui est indispensable, si nous voulons obtenir une dilatation thermique finie [1]. La fréquence dépendra toutefois *uniquement* du volume, c'est-à-dire qu'à volume constant elle ne dépendra pas de la température. A ce propos, il faut encore remarquer ce qui suit. D'après la théorie de Debye [2], il résulte de l'équation (9a) que, si la fréquence dépend du volume dans la mesure qui est exigée par la dilatation thermique observée, il faut que les constantes élastiques qui entrent dans c_m dépendent aussi du volume; en d'autres termes, la loi de Hooke ne peut pas être rigoureusement satisfaite. Debye voit donc dans la dilatation thermique une preuve directe des écarts à la loi de Hooke.

Ce résultat est assez surprenant, car les écarts observés à la loi de Hooke, pour les corps dont il s'agit ici, sont le plus souvent très faibles. On ne doit toutefois pas perdre de vue que la dilatation thermique du zéro absolu à la température ordinaire correspond à une augmentation élastique très considérable du volume à 0° abs.

D'après ce que l'on a observé au sujet de la diminution du module d'élasticité aux fortes extensions [3], il est permis de poser la variation relative des constantes élastiques proportionnelle

[1] *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. 426.

[2] P. Debye, *Göttinger Wolfskehl-Vortrag*, 1913.

[3] F. A. Schulze, *Sitzungsber. Ges. z. Bef. d. Naturwiss. Marburg*, 1909, p. 224; E. Grüneisen, *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. VIII, 1906, p. 469; *Ann. d. Phys.*, t. XXII, 1907, S. 801.

à la déformation relative. D'après cela nous pourrions donc poser aussi pour la fréquence ν_m

$$(18) \qquad \frac{d\nu_m}{\nu_m} = -\gamma \frac{dv}{v},$$

où γ est un nombre positif, constant en première approximation. Par là l'équation d'état (17) devient

$$(19) \qquad \{p + F'(v)\}v = \gamma E.$$

Mais par là le problème que la théorie moléculaire a à résoudre dans l'établissement de l'équation d'état des corps solides monoatomiques n'est pas du tout encore résolu. Il est vrai qu'une relation a été établie entre les propriétés thermiques et élastiques des corps, relation qui est vérifiée dans les grandes lignes par l'expérience, mais on n'a pas encore ramené ces propriétés à un petit nombre de grandeurs caractéristiques de l'atome. Le but serait atteint, si la fréquence ν_m décisive pour E et la fonction F (v) étaient exprimées par le poids atomique et les forces agissant entre les atomes. Mais, comme nous sommes encore dans l'ignorance au sujet de la nature de ces forces, une solution tout à fait satisfaisante est évidemment encore impossible pour le moment.

Une tentative pour poursuivre la théorie moyennant des hypothèses provisoires concernant les forces atomiques a toutefois été faite depuis longtemps par Mie [1] et plus tard par moi-même [2]. Nous avons introduit des forces attractives et répulsives entre les atomes, variables suivant des puissances élevées de l'inverse de la distance des atomes. Pour la force attractive, ce qu'il y a de plus avantageux, c'est d'admettre la force de cohésion de van der Waals; au sujet de la force répulsive, nous avons supposé qu'elle varie suivant une puissance beaucoup plus élevée. Nous obtenons ainsi pour l'énergie potentielle des atomes supposés en repos en leurs centres de vibration

$$(20) \qquad F(v) = -\frac{A}{v} + \frac{B}{v^m}.$$

---

[1] G. MIE, *Ann. d. Phys.*, t. XI, 1903, p. 657. Nous renvoyons ici aux anciennes recherches de SLOTTE, *Ofv. af Finska Vet. Soc. Förh*, t. XXXV, 1893, p. 16.

[2] *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. 836; *Ann. d. Phys.*, t. XXXIX, 1912, p. 257.

Comme au point zéro et sous pression extérieure nulle les atomes se trouvent dans une position d'équilibre, $F(v_0)$ est un minimum pour des variations de v_0. Il s'ensuit

$$(21) \qquad A = \frac{mB}{v_0^{m-1}}.$$

Au lieu de la constante B de la force répulsive on peut donc prendre, à côté de A, le volume atomique v_0 comme une des grandeurs caractéristiques de l'atome.

Nous considérons l'énergie vibratoire de l'atome comme donnée par la théorie de Debye. Il ne suffit pas toutefois de ramener la fréquence caractéristique ν_m aux constantes élastiques du corps solide, comme cela est fait dans l'équation (9) ou (9 *a*); nous cherchons plutôt comment elle dépend des grandeurs caractéristiques de l'atome. Nous renonçons toutefois à en déterminer la valeur absolue exacte. Ce que nous désirons en premier lieu, c'est établir la variabilité de ν_m avec le volume v, parce que cette variabilité, comme nous l'avons déjà vu dans l'équation (17), est décisive pour l'équation d'état. Moyennant cette restriction, nous pourrons calculer ν_m en supposant les vibrations monochromatiques. On obtient ainsi, z^2 étant un facteur numérique et M représentant le poids atomique,

$$\nu_m^2 = z^2 \frac{A}{M v^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{v_0}{v}\right)^{m-1},$$

d'où

$$(22) \qquad \gamma = -\frac{d \log \nu_m}{d \log v} = \frac{3m-1}{6}.$$

D'après cela, le rapport de la variation relative de la fréquence à la variation relative du volume n'est pas simplement indépendant de la température et de la pression, comme cela fut déjà admis dans l'équation (21), mais on peut prévoir que m, ou γ, est du même ordre de grandeur, ou du moins d'un ordre semblable, pour les divers éléments. Dans tous les cas, il est naturel de supposer que les lois suivant lesquelles agissent les forces atomiques sont de nature universelle.

L'équation d'état même s'obtient sans difficulté à partir du

théorème du viriel sous la forme (¹)

$$(22) \qquad \left[p - \frac{A}{v^2}\left(m - \frac{B}{v^{\dots}}\right)\right] v = \frac{3m}{n} \dots E.$$

Mais, eu égard à (20) et (21), cette équation n'est qu'une forme spéciale de (19), dans laquelle ne figurent réellement, en dehors de la pression, du volume et de la température, que des grandeurs caractéristiques de l'atome même. Ce qui ne satisfait pas là-dedans, c'est que les forces introduites ne remplacent que très imparfaitement les véritables forces atomiques, surtout parce que le caractère polaire leur manque.

III. — Conséquences déduites de l'équation d'état.

Changement d'état à volume constant. — L'équation (19) donne

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v v = \gamma C_v,$$

d'où, en tenant compte d'une relation thermodynamique connue,

$$(23) \qquad - \frac{v\left(\frac{dv}{dT}\right)_p}{C_v\left(\frac{dv}{dp}\right)_T} = - \frac{v\left(\frac{dv}{dT}\right)_p}{C_p\left(\frac{dv}{dp}\right)_S} = \gamma.$$

L'indice S indique un changement d'état adiabatique. Le membre de gauche de la dernière équation ne contient que des grandeurs observables, qui permettent de calculer γ. Le Tableau III donne quelques valeurs numériques, qui montrent que γ est bien du même ordre de grandeur pour toute une série de métaux, mais n'est pas du tout constant dans les limites des erreurs expérimentales possibles. Les valeurs déduites pour m de l'équation (21) varient d'une façon correspondante. Mais, ce qui est intéressant, c'est qu'il faut admettre des puissances aussi extraordinairement élevées de la distance des atomes (le triple de m!) pour rendre compte des faits (²).

(¹) G. Mie, *loc. cit.* — E. Grüneisen, *Ann. d. Phys.*, t. XXXIX, 1912, p. 257.

(²) Si l'on suppose que pour le diamant aussi γ est de l'ordre de grandeur de 2, on calcule sa compressibilité à $0,1.10^{-12}$ C.G.S., donc tellement petite

TABLEAU III.

	v.	$10^6\left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$.	$10^{12}\left(-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$. [C.G.S.].	$C_v.10^{-7}$. [C.G.S.].	$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{E}}\right)_v$.	m.
Mg...	14,4	75,0	2,9	23,1	1,61	2,6
Al....	10,0	65,4	1,36	23,4	2,06	3,2
Fe....	7,2	33,6	0,62	24,8	1,57	2,5
Ni....	6,6	38,1	0,57	26,0	1,70	2,7
Cu ...	7,1	47,7	0,74	23,5	1,95	3,2
Pd ...	8,9	34,5	0,57	24,9	2,16	3,7
Ag...	10,3	55,5	0,92	23,9	2,60	4,5
Pt....	9,1	26,4	0,40	25,1	2,39	4,1
Au ...	10,3	42,3	0,60	24,8	2,93	5,2
Pb....	18,3	86,4	2,4	25,3	2,60	4,5

L'exigence que γ soit indépendant de la température est vérifiée d'une façon très satisfaisante. L'expérience a, en effet, prouvé que $\frac{1}{C_p}\frac{\partial v}{\partial T}$ est à peu près indépendant de T à basse température, mais augmente lentement à température élevée. On peut dire la même chose de la compressibilité adiabatique $\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S$. On peut donc conclure que γ et m ne varient pas beaucoup avec T.

Au lieu de l'équation (24) nous pouvons encore écrire

$$(24\,a)\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{E}}\right)_v = \gamma,$$

où $\mathfrak{E}$ est l'énergie par unité de volume, la densité de l'énergie. En toutes lettres cela veut dire :

Le changement isopyknique de la pression avec la densité de l'énergie est une constante pour chaque corps solide monoatomique et du même ordre pour tous ces corps (¹).

Changement d'état sous pression constante. — Pour le rapport des chaleurs atomiques C_p et C_v nous trouvons

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \gamma\frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 1 - \frac{T}{\nu}\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_p.$$

qu'expérimentalement il serait difficile de la mesurer. RICHARDS (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. LXI, 1908, p. 183) a estimé la compressibilité du diamant au quintuple de cette valeur.

(¹) Pour les gaz parfaits monoatomiques cette grandeur est constante et a la valeur $\frac{2}{3}$.

Nous supposerons maintenant que la pression est infiniment petite et, pour abréger, nous introduirons l'énergie

$$(25)\qquad \frac{v_0}{\gamma\varkappa_0}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{T=0} = Q_0$$

calculée pour T = 0 et dans laquelle

$$\varkappa_0 = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right);$$

nous déduisons alors de (23), en négligeant quelques termes,

$$(26)\qquad \frac{v_1 - v_0}{v_0} = \frac{E_1}{Q_0 - \frac{m+2}{2}E_1}.$$

Comme Q_0 est toujours grand vis-à-vis de E_1, on a le théorème :

Le changement de volume relatif entre les températures 0 *et* T *croît à peu près dans le même rapport que l'énergie vibratoire à la température* T. *Plus* T *est petit par rapport à* $\beta\nu_m$, *plus* E_1 *est donc petit et plus la proportionnalité doit être vérifiée avec exactitude. A haute température,* $v_1 - v_0$ *doit donc croître plus rapidement que* E_1.

Pour représenter la dilatation thermique d'un solide monoatomique on n'a donc besoin que de trois constantes caractéristiques : ν_m, Q_0 et m, dont la dernière n'entre en ligne de compte qu'aux hautes températures. Nous allons maintenant vérifier l'équation (26) à l'aide du diamant. Le Tableau IV fait connaître les mesures faites récemment par Röntgen [1] à un morceau de diamant de $3^{mm},758$ de longueur; à côté sont placées les dilatations linéaires, calculées d'après l'équation (26), en posant conformément au Tableau I $\beta\nu_m = 1860$ et choisissant pour Q_0 la valeur la plus convenable. Le terme de correction en m était encore négligeable. La concordance entre le calcul et l'observation est bonne, de sorte que la théorie est confirmée dans ses grandes lignes. Les écarts indiquent toutefois des erreurs systématiques de la théorie ou de l'expérience, dont la cause ne saurait être indiquée pour le moment.

---

[1] W.-C. Röntgen, *Sitzungsber. München*, 1912, p. 381.

TABLEAU IV.

Diamant ($\beta\nu_m = 1860$).

Intervalle de température absolu.	Changement de longueur en μ observé.	calculé.	Différence en μ.
84,8–194,1.........	0,075	0,065	+0,010
84,8–273,2.........	0,247	0,248	−0,001
84,8–296,2.........	0,331	0,333	−0,002
84,8–328,0.........	0,471	0,474	−0,003
84,8–351,1.........	0,597	0,593	+0,004

Une comparaison analogue est faite dans le Tableau V pour le cuivre (¹). Ici E est encore calculé d'après l'ancienne formule de Nernst et Lindemann, laquelle exige pour C_v la valeur $\beta\nu = 320$. Mais par là l'image n'est pas essentiellement modifiée. Ici encore la concordance est satisfaisante, surtout à haute température. On dut donner à m la valeur 5 au lieu de la valeur 3,2 déduite dans le Tableau III. L'ordre de grandeur du terme de correction a donc été exactement prédit par la théorie. L'écart provient en partie de ce que, aux hautes températures, C_v dépasse la valeur normale 3R, de sorte que E est donné trop faible par la formule de Nernst-Lindemann.

TABLEAU V.

Cuivre.

$l_0 = 1000^{mm}$, $Q_0 = 124\,000$ cal.g., $\frac{m-2}{2} = 1,5$; $\beta\nu = 320$.

T	Δl observé.	calculé.	Obs.–calc.
	mm	mm	mm
20,4–85,5.........	0,29	0,25	+0,04
85–289.........	2,93	2,83	+0,10
289–523.........	4,01	4,01	±0
523–648.........	2,32	2,33	−0,01
648–773.........	2,40	2,41	−0,01
773–898.........	2,59	2,58	+0,01

(¹) Ce Tableau est emprunté à *Ann. d. Phys.*, t. XXXIX, 1912, p. 287. Les observations sont de Dittenberger, Henning, Ch.-L. Lindemann.

Changement d'état adiabatique. — Du théorème qui dit que l'entropie est une fonction universelle de $\frac{\nu_m}{T}$ il résulte immédiatement que dans les changements d'état adiabatiques, non seulement $\frac{\nu_m}{T}$, mais aussi toute fonction quelconque de $\frac{\nu_m}{T}$ doit rester constante. Donc

(27) $$\frac{1}{\nu_m}\left(\frac{d\nu_m}{dp}\right)_S = \frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dp}\right)_S = \frac{1}{c_p}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = -\gamma\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_S.$$

Le changement relatif de fréquence qui accompagne une compression adiabatique est égal au changement relatif de température qui se produit. En outre :

$$\frac{1}{E}\left(\frac{dE}{dp}\right)_S = \frac{1}{\nu_m}\left(\frac{d\nu_m}{dp}\right)_S = -\gamma\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_S.$$

L'énergie vibratoire augmente dans le même rapport que la fréquence ν_m.

Eu égard à ces relations on déduit de l'équation d'état pour la compressibilité adiabatique

(28) $$\varkappa_S = -\frac{1}{v_0}\left(\frac{dv}{dp}\right)_S = \varkappa_0\left(\frac{v}{v_0}\right)^{m+\gamma+3},$$

où

(29) $$\varkappa_0 = \frac{v_0}{mnA}$$

est la compressibilité au zéro absolu et sous pression extérieure infiniment petite.

La dernière équation indique un moyen simple de comparer A au potentiel des forces attractives. Le calcul apprend que A ne change pas beaucoup d'un élément à un autre, en tout cas beaucoup moins que le poids atomique et le volume atomique (1).

On trouve ensuite pour le coefficient de température de la compressibilité adiabatique

$$\frac{1}{\varkappa_S}\frac{d\varkappa_S}{dT} = (m+\gamma+3)\frac{1}{v}\frac{dv}{dT},$$

et pour le coefficient de pression

$$-\frac{1}{\varkappa_S}\frac{d\varkappa_S}{dp} = (m+4)\varkappa_S.$$

---

(1) E. Grüneisen, *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. 836; comp. aussi W. Voigt, *Ann. d. Phys. u. Chem.*, t. XLIX, 1893, p. 396.

Comme on observe non pas la compressibilité adiabatique, mais la compressibilité isothermique, les dernières équations ne sauraient être comparées immédiatement avec l'expérience.

Changement d'état isothermique. — Puisque dans le cas d'une augmentation de pression isothermique la fréquence ν_m augmente conformément à l'équation

$$\frac{1}{\nu_m}\left(\frac{\partial \nu_m}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{C_v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \gamma\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

et qu'une fréquence limite plus élevée détermine une augmentation plus lente de la chaleur atomique, il vient immédiatement que : *La chaleur atomique* C_v et *l'énergie vibratoire* E *diminuent lorsque la pression augmente isothermiquement.* Et cela se produit conformément aux équations

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{\nu}\left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_p$$

et

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_S\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right].$$

Pour la compressibilité isothermique et sa variabilité avec la température, on tire de l'équation d'état la relation

$$(30)\qquad \frac{\chi_T - \chi_0}{\chi_0} = (m+3)\frac{v - v_0}{v_0} + \frac{\gamma}{Q_0}\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E\right],$$

où Q_0 est défini par l'équation (25) et χ_0 par l'équation (29). Pour $\frac{v - v_0}{v_0}$ on peut mettre la valeur tirée de (26). Le second terme du second membre de (30) ne représente qu'une correction.

TABLEAU VI.

χ.10 [C.G.S.]		−273°.	−100°.	+17°.	+131°.	+165° C.
Cu	obs....	»	0,718	0,773	0,815	0,828
	calc ...	0,710	0,717	0,776	0,813	0,825
Pt	obs....	»	0,374	0,392	0,401	0,404
	calc ...	0,371	0,374	0,391	0,401	0,404
Fe	obs....	»	0,606	0,633	0,664	0,675
	calc ...	0,600	0,603	0,638	0,663	0,672

Le Tableau VI [1] prouve qu'en effet l'équation (30) rend assez bien la variabilité de la compressibilité dans le domaine des basses températures : dans ce Tableau les observations faites sur le cuivre, le platine et le fer sont comparées avec le calcul d'après l'équation (30). La valeur de $m+3$ nécessaire pour la bonne représentation des observations fut trouvée égale à [2] :

	Cuivre.	Platine.	Fer.
$m+3$...	8,9	8,6	8,5

alors que d'après le Tableau III

	Cuivre.	Platine.	Fer.
$m+3$...	6,2	7,1	5,5

Ainsi est donc confirmée la relation, que le coefficient de température de la compressibilité est en réalité un bas multiple du coefficient de dilatation ; il est vrai que la concordance au point de vue du nombre $m+3$ laisse encore à désirer. Cela peut être expliqué en partie par la difficulté qu'il y a à mesurer d'une façon qui ne prête pas à critique le coefficient de température de la compressibilité.

Pour le coefficient de pression de la compressibilité isothermique on obtient

$$(31) \qquad -\frac{1}{\varkappa_1}\frac{d\varkappa_1}{dp} = (m+4)x_1.$$

Déjà Richards a conclu de ses observations que, plus la compressibilité est grande, plus est grande aussi sa diminution à mesure que la pression augmente. Mais l'équation (31) détermine aussi l'ordre de grandeur du coefficient de pression et il semble que la théorie le détermine à peu près exactement. Dans tous les cas, les données expérimentales sont encore très peu nombreuses [3].

La chaleur de sublimation au zéro absolu. — Alors qu'on peut en réalité arriver aux conclusions trouvées jusqu'ici sans recourir aux

---

(1) Emprunté à *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. 501.

(2) Voir *Ann. d. Phys.*, t. XXXIX, 1912, p. 284.

(3) Voir un exposé d'ensemble dans *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. 842.

forces attractives et répulsives, cette hypothèse conduit à un résultat tout spécial dans la déduction de la chaleur de sublimation au zéro absolu. Cette grandeur est égale à la quantité dont augmente l'énergie potentielle interne par atome-gramme, lorsque les atomes, partant de la situation d'équilibre au zéro absolu, sont amenés à une grande distance les uns des autres. Nous obtenons ainsi comme chaleur de sublimation au zéro absolu

$$(52) \qquad (\rho_{13})_0 = \frac{A}{v_0} - \frac{B}{v_0^m} - \frac{1}{m}\frac{v_0}{\varkappa_0} - \frac{\gamma}{m}\left(\frac{C_v}{\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}}\right)_{T=0} = \frac{\gamma}{m} Q_0.$$

D'une simplicité particulière est la relation entre $(\rho_{13})_0$ et le rapport limite de la chaleur atomique et du coefficient de dilatation, Q_0, parce que le nombre

$$\frac{\gamma}{m} = \frac{3m+2}{6m},$$

malgré les valeurs assez variables de m, a néanmoins une valeur assez bien constante, environ 0,6. La chaleur de sublimation peut donc être calculée avec une assez grande probabilité, même pour des éléments dont le m est inconnu, par exemple pour le diamant et l'iridium.

Tableau VII.

1	2	3	4	5	6	7	
	$\left(\frac{C_v}{\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}}\right)_{T=0}$	$\frac{3m+2}{6m}$	$(\rho_{13})_0$	[illegible] $\frac{1}{2}RT_s$	[illegible] calc.	ρ obs. Greenw.	v. Wart.
	kg-cal		kg-cal	kg-cal	kg-cal		
C....	470	(0,6)	(280)	[illegible]	[illegible]		
Mg...	81	0,62	50	3	47		
Al...	87	0,60	52	4	48		
Fe...	177	0,63	113	[illegible]	[illegible]		
Cu...	123	0,61	75	5	70	71	
Pd..	183	0,59	108	7	101		
Ag...	112	0,58	65	4,6	60	56	60
Ir...	321	(0,6)	(193)	(15)	(180)		
Pt...	236	0,58	137	10	127		
Au...	150	0,56	84	6	78		
Pb...	79,6	0,58	46,2	3,0	43,2	45	43

Le Tableau VII (1) contient les valeurs de $(\rho_{13})_0$ calculées d'après

(1) Pris dans *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, t. XIV, 1912, p. [illegible].

l'équation (53). Pour rendre possible la comparaison avec l'expérience, on a retranché la correction relativement petite $\rho_{12} - \frac{1}{2}RT_\sigma$ (ρ_{12} = chaleur de fusion, T_σ = température d'ébullition), ce qui donne une valeur approchée de la chaleur de vaporisation ρ_{23} au point d'ébullition.

La concordance avec les valeurs trouvées expérimentalement par Greenwood [1] et H. v. Wartenberg [2] est particulièrement bonne, mais cela se comprend, si l'on songe que la chaleur de sublimation figure comme différence de deux valeurs de fonctions potentielles $F_\infty - F(v_0)$, pour lesquelles il est indifférent quelles valeurs intermédiaires $F(v)$ elles prennent. Il suffit que les valeurs extrêmes soient exactement déterminées.

Remarque sur la chaleur de fusion. — Si l'on se permet d'appliquer l'équation d'état jusqu'aux hautes températures, bien que cela ne soit pas sans prêter à critique, comme nous l'avons vu, on reconnaît qu'une série de relations déjà connues sont étroitement liées entre elles, par exemple la formule de Lindemann pour le point de fusion et la règle qui dit que la dilatation relative de zéro au point de fusion est la même, sinon exactement, du moins approximativement pour les éléments monoatomiques. Je n'insisterai pas cependant sur ces relations et d'autres et me bornerai à mentionner encore le résultat suivant concernant la chaleur de fusion [3]. Si l'on se demande quel travail doit être effectué, d'après les forces supposées, pour produire l'écartement des atomes qui correspond au changement de volume observé dans la fusion, on trouve que ce travail n'exige que le tiers ou la moitié environ de la chaleur de fusion totale. Le reste de la chaleur de fusion doit donc être employé à augmenter l'énergie vibratoire ou une autre énergie de mouvement des atomes. Comment cela a lieu, on ne l'a pas encore indiqué. M. F.-A. Lindemann pense que dans la fusion les fréquences diminuent considérablement, deviennent pratiquement nulles, et que pour cette raison l'entretien de la température

---

(1) H.-C. Greenwood, *Proc. Roy. Soc.*, A., t. LXXXIII, 1910, p. 483; *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, t. LXXVI, 1911, p. 484.

(2) H. v. Wartenberg, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, t. XIX, 1913, p. 482.

(3) Nous renvoyons à *Ann. d. Phys.*, t. XXXIX, 1912, p. 257.

requiert l'apport d'une énergie qui serait donnée à peu près par $3RT_s - E - \frac{9}{8}R\beta\nu_m$ [T_s = point de fusion, E donné par l'équation (11)]. Cette énergie expliquerait en partie le reste de la chaleur de fusion, mais pas entièrement. Mais, si l'on admettait une énergie au zéro absolu, d'après la nouvelle théorie de Planck, celle-ci se libérerait en quantité $\frac{9}{8}R\beta\nu_m$ si les fréquences diminuaient fortement dans la fusion, et cela couvrirait complètement le déficit d'énergie calculé ci-devant. Alors l'explication de Lindemann pour le reste de la chaleur de fusion tomberait.

IV. — Capacité d'énergie et constitution de solides polyatomiques.

Nernst et ses élèves ont montré qu'il y a des composés polyatomiques solides, cristallisant généralement dans le système cubique, dont la chaleur atomique (= chaleur moléculaire : nombre d'atomes dans la molécule) peut être représentée par la formule de Debye avec *une seule* fréquence. A ces composés appartiennent par exemple KCl, NaCl, KBr, $CaFl^2$. Les ν_m se confondent à fort peu près avec les maxima des régions de rayons restants observées par Rubens.

D'autres composés solides, entre autres l'AgCl cristallisant dans le système cubique et toute une série de solides diatomiques ou polyatamiques cristallisant dans d'autres systèmes, comme AgI, HgCl, SiO^2, $CaCO^3$, $PbCl^2$, présentaient une allure de la chaleur moléculaire plus compliquée, pouvant être représentée par une superposition de plusieurs fonctions de Debye ou d'Einstein avec des fréquences différentes. Il semble qu'avec deux fréquences arbitrairement choisies, ou tout au plus trois, on atteigne toujours une variation suffisante de la forme de la courbe, surtout si l'on donne des poids différents aux fonctions appartenant aux divers ν. En tout cas, les fréquences des rayons restants ne suffisent pas pour la représentation de la chaleur moléculaire.

Enfin, il y a aussi des éléments chimiques, comme S et C sous forme de graphite, dont la chaleur moléculaire ne peut également être représentée qu'au moyen de plusieurs valeurs de ν. Ce sont là, comme Nernst et Lindemann [1] l'ont fait observer, probable-

[1] W. Nernst u. F. A. Lindemann, *Sitzungsber. Akad. Berlin*, 1912, p. 1160.

ment tous les éléments que pour d'autres raisons encore on considère comme *polyatomiques*.

Quelle position la théorie moléculaire prend-elle vis-à-vis de ce résultat d'expérience ?

Puisque nous avons à considérer la molécule-gramme du solide cristallisé n-atomique, dans le cas le plus simple, comme un système à $3nN$ degrés de liberté, qui est capable d'effectuer tout autant de vibrations propres, la capacité d'énergie devra, conformément aux idées d'Einstein, Debye, Born et v. Kármán, évidemment pouvoir être représentée de nouveau par l'équation générale (4). La difficulté réside encore dans la détermination de la fonction de répartition $f(\nu)$. Celle-ci dépend essentiellement de la question de savoir si l'on admet que le groupement des atomes dans la molécule est déterminé ou non dans le cristal solide. Nous avons d'après cela à distinguer deux classes de solides polyatomiques, qui paraissent être toutes deux, comme nous allons le voir, représentées dans la nature.

Si les nœuds d'un réseau cubique sont occupés alternativement par les ions positifs et négatifs d'un composé diatomique [1], ce n'est évidemment pas sans ambiguïté que nous parlons d'une molécule de ce corps. Si, de plus, les deux ions ont encore la même masse, la constitution du corps diatomique est fort semblable à celle d'un corps monoatomique et l'on pourra se servir de la fonction de répartition $f(\nu)$ (équation 10) de Debye. Si l'on trouve donc que pour KCl ($M = 39,1 + 35,5$) et NaCl ($M = 23,0 + 35,5$) la fonction C_v de Debye avec un *seul* ν_m suffit, il est tout indiqué de conclure qu'ici une situation alternative d'ions positifs et négatifs aux nœuds d'un réseau cubique donne une image convenable de la constitution du cristal.

La question devient déjà plus compliquée lorsque les deux ions ont des masses fort différentes. Ici le cas d'un système linéaire de masses différentes, traité par Born et v. Kármán et mentionné plus haut, apprend qu'on doit probablement tenir compte de deux domaines de fréquence séparés, dont le plus bas peut être représenté à peu près par la fonction de Debye mais dont le plus élevé tend de plus en plus à devenir monochroma-

[1] E. Madelung, *Phys. Zeitschr.*, t. XI, 1910, p. 898.

tique à mesure que les masses deviennent plus différentes. Quelle est la fonction par laquelle ce domaine de fréquence fournit sa contribution à la chaleur moléculaire, c'est là une question qui n'est pas encore résolue théoriquement. En pratique, la fonction d'Einstein (équation 3) suffira souvent. Il se peut que ce cas se présente pour AgCl, peut-être aussi pour KBr, mais pour ce dernier les mesures n'ont pas été poussées suffisamment loin du côté des basses températures.

Le fait que pour la fluorine, triatomique, la chaleur moléculaire peut être représentée par la fonction de Debye avec *un seul* ν_m [1] est surprenant, mais il s'explique peut-être par cette circonstance que les masses de Ca et de Fl^2 ne sont pas fort différentes.

La conception relative à la constitution, exposée ici, ne serait pas encore fort appuyée par l'allure de la chaleur moléculaire seule. Mais il y a d'autres conséquences encore de cette conception qui sont vérifiées par l'expérience.

Comme la fréquence optique (des rayons restants) correspond par exemple, d'après Madelung, à une vibration simultanée de tous les ions positifs vis-à-vis de tous les ions négatifs, la longueur d'onde étant grande par rapport à la distance des atomes, et qu'en réalité on ne peut pas bien se représenter des vibrations plus rapides des atomes, la fréquence optique doit être voisine de la limite supérieure de tout le domaine de fréquences, même dans le cas où les ions ont des masses différentes. Et en effet les expériences de Nernst et Eucken prouvent la coïncidence de ν_m avec les rayons restants lorsqu'*une seule* fréquence suffit pour représenter C_v, par exemple pour KCl, NaCl, KBr et $CaFl^2$. Il est vrai que pour les chaleurs moléculaires de AgCl, d'après le calcul primitif de Nernst (comme somme de deux fonctions de Nernst-Lindemann), la fréquence supérieure ne se confond pas avec la fréquence optique. Mais on peut aussi choisir la représentation de telle façon que cette condition soit satisfaite.

Un autre argument encore pour admettre que, dans les combinaisons considérées jusqu'ici, les atomes ne sont pas étroitement liés entre eux dans la molécule, est donné par la possibilité de

[1] A. Eucken et F. Schwers, *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XV, 1913, p. 578.

calculer la fréquence optique propre à partir des constantes élastiques, ce qui conduisit Madelung [1], comme on sait, à prouver le premier la relation numérique entre les vibrations calorifiques et les propriétés élastiques.

Un caractère commun à tous les composés de la première classe est d'ailleurs qu'ils cristallisent dans le système cubique.

Voyons maintenant la seconde classe des solides polyatomiques, dans laquelle le groupement des atomes en molécules est nettement déterminé. Ici il est utile, selon Nernst [2], de se figurer les vibrations dans le solide comme composées des vibrations des centres de gravité des molécules et des vibrations des atomes de chaque molécule par rapport au centre de gravité.

D'après Nernst on pourrait appliquer aux mouvements des centres de gravité les mêmes considérations qui, dans le cas de corps monoatomiques, conduisent à la fonction de Debye. Quant aux vibrations dans la molécule, en partie parce que les masses vibrantes sont plus petites, en partie aussi par suite des liaisons plus fortes dans la molécule, elles auraient des fréquences plus élevées et donneraient lieu, selon Nernst, à d'étroites bandes spectrales. Aussi leurs contributions à la chaleur moléculaire seraient-elles données approximativement par la fonction d'Einstein (équation 3). Aux très basses températures, où les hautes fréquences ne se manifestent plus, la loi en T^3 existerait, comme Debye l'a déjà fait observer, pour la chaleur moléculaire de ces corps-là aussi. Nernst a attiré l'attention sur le fait que cela ouvre la perspective de la détermination de la grandeur de la molécule à l'état solide.

Dans cette classe de corps polyatomiques, les rayons restants correspondraient à des vibrations intramoléculaires et ne pourraient donc plus être calculés au moyen des constantes élastiques, puisque celles-ci seraient en réalité déterminées par les forces agissant entre les centres de gravité des molécules.

A cette classe de corps solides semblent appartenir tous les éléments et toutes les combinaisons qui ne cristallisent pas dans

---

[1] E. Madelung, *loc. cit.*

[2] W. Nernst, *Göttinger Wolfskehl-Vortrag*, 1913.

le système cubique, par exemple S, le graphite, SiO^2, $CaCO^3$ [1]. En tout cas on ne doit pas perdre de vue qu'il n'existera pas de limite bien tranchée entre les deux classes de solides que nous avons distinguées ici. En y regardant bien, les vibrations à l'intérieur de la molécule s'effectuent aussi sous l'action des molécules voisines. Voilà pourquoi il sera souvent arbitraire d'appliquer la fonction d'Einstein à la représentation de l'énergie des vibrations intramoléculaires.

V. — La variation isopyknique de la pression avec la densité d'énergie dans les corps polyatomiques.

La différence entre les deux classes de solides polyatomiques caractérisés ci-dessus apparaît d'une façon très intuitive lorsqu'on calcule la grandeur $\left(\frac{dp}{d\mathfrak{E}}\right)_v$ qui, on s'en souviendra, est du même ordre de grandeur pour les corps monoatomiques et est d'ailleurs indépendant, pour ces corps, de la température et de la pression.

D'après le Chapitre IV, nous pouvons admettre que la chaleur moléculaire d'un cristal solide polyatomique peut être représentée par

$$C_v = \sum_a F_a\left(\frac{\nu_a}{T}\right),$$

où F_a est ou bien la fonction de Debye, ou bien la fonction d'Einstein, ou une autre forme de fonction encore à trouver, propre aux vibrations intramoléculaires. Eu égard à la faible différence entre C_p et C_v à basse température, il résulte de la conception de Planck du théorème de Nernst

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT,$$

que la dilatation thermique est donnée approximativement par [2]

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = -\left(\frac{dS}{dp}\right)_T = -\sum_a \frac{1}{\nu_a}\left(\frac{d\nu_a}{dp}\right)_T F_a\left(\frac{\nu_a}{T}\right).$$

[1] Mais peut-être aussi quelques éléments cristallisant bien dans le système cubique, par exemple le phosphore blanc.

[2] *Verh. d. Deutsch Phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. [illegible].

Si v représente le volume moléculaire et si l'on pose

$$(33) \qquad -\frac{d\log\nu_a}{d\log v} = \gamma_a, \qquad \frac{F_a\left(\frac{\beta\nu_a}{T}\right)}{C_v} = q_a,$$

la dernière équation devient

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T C_v \sum_a \gamma_a q_a,$$

ce que nous pouvons encore écrire

$$(34) \qquad -\frac{v\left(\frac{dv}{dT}\right)_p}{C_v\left(\frac{dv}{dp}\right)_T} = \left(\frac{dp}{d\mathfrak{E}}\right)_v = \sum_a \gamma_a q_a.$$

Pour les corps anisotropes, p ne serait évidemment pas le même, en général, dans toutes les directions; p représentera donc la pression moyenne.

Les grandeurs q_a représentent les proportions dans lesquelles les diverses fonctions F_a contribuent à la chaleur moléculaire. Pour la fréquence la plus basse (la fonction de Debye) d'un corps n-atomique, q décroît de la valeur 1, qu'il a à $T = 0$, jusqu'à $\frac{1}{n}$ à très haute température; pour les fréquences plus élevées, les q augmentent à partir de la valeur zéro qu'ils ont à $T = 0$. Dans tous les cas, on a

$$\sum_a q_a = 1.$$

Les grandeurs γ_a définies par (33), nous pouvons les considérer comme indépendantes de la température et de la pression avec le même droit que pour le corps monoatomique. Mais elles ne sont pas du tout toutes du même ordre de grandeur.

Si par sa constitution le corps monoatomique appartient à la première classe du Chapitre IV, un changement de volume de la molécule modifiera toutes les distances atomiques dans le même rapport, et il est tout naturel d'admettre que toutes les fréquences subissent la même variation relative, d'autant plus que γ est du même ordre de grandeur pour les corps monoatomiques les plus

différents. Les divers γ_α pourraient donc être remplacés dans ce cas par un seul et même γ et l'on obtiendrait, comme pour le corps solide monoatomique,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{E}}\right)_v = \gamma.$$

On peut s'attendre à ce que γ soit indépendant de la température et soit du même ordre de grandeur que pour les éléments monoatomiques du Tableau III. Cette prévision paraît se réaliser. Du moins Ch.-L. Lindemann (¹) a trouvé pour le sel gemme que le rapport $\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)$ diminue si peu de 323° abs. à 500°,4 abs. qu'il est justifié d'admettre que γ est constant en première approximation. Ensuite, le Tableau VIII montre que, pour les composés de la première classe cristallisant dans le système cubique, γ tombe parmi les valeurs pour les éléments monoatomiques. Les coefficients de dilatation ont été mesurés par Fizeau, les compressibilités par Richards et Jones, celle de $CaFl^2$ par W. Voigt.

TABLEAU VIII.

	v	$10^6\left(\frac{1}{v}\frac{dv}{dT}\right)_p$	$-10^{12}\left(\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}\right)_T$	$C_v \cdot 10^{-6}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{E}}\right)_v$
KCl	37,7	114	5,0	48,6	1,7
KBr	43,6	126	6,4	50	1,7
KI	54,0	128	8,8	48	1,57
NaCl	27,0	121	4,3	48	1,52
AgCl	25,8	98,7	2,4	51	2,07
AgBr	29,7	104	2,8	55	2,02
CaFl²	24,8	57,3	1,2	66	1,78

Si d'autre part les molécules sont, comme pour les représentants de la deuxième classe, des groupes bien déterminés d'atomes liés entre eux plus fortement que les molécules entre elles, un changement du volume total v modifie les distances des atomes et celles des centres de gravité des molécules dans des rapports variables; ainsi par exemple le rapprochement des molécules par élévation de pression sera *relativement* plus grand que le rapprochement des atomes à l'intérieur de la molécule. Si l'on admet donc, comme

(¹) Ch.-L. Lindemann, *Phys. Zeitschr.*, t. XIII, 1912, p. 737.

il est tout indiqué de le faire d'après les développements précédents, que dans un changement relativement uniforme des distances de tous les atomes toutes les fréquences subissent le même changement relatif, on doit conclure que dans une modification déterminée du volume total les fréquences qui sont élevées par suite d'une forte liaison se modifient en général relativement moins que les basses fréquences. En particulier, les γ_a des vibrations intramoléculaires seront plus petits que le γ_1, qui correspond à la fréquence maxima de Debye des centres de gravité moléculaires.

Il s'ensuit qu'au voisinage du zéro absolu $q_1 = 1$,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{E}}\right)_v = \gamma_1,$$

c'est-à-dire d'abord que γ_1 est constant et ensuite que probablement il est de nouveau du même ordre de grandeur que pour les éléments monoatomiques. Mais à mesure que la température s'élève, $\left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{E}}\right)_v$ doit diminuer, parce qu'alors les γ_a intramoléculaires prennent de plus en plus d'influence. *Nous devons donc conclure que la compressibilité ne se modifie que relativement peu, et que le coefficient de dilatation croît plus lentement que la chaleur atomique moléculaire.*

D'accord avec cela est le fait que pour Sb, Bi [1] et beaucoup plus nettement encore pour le SiO^2 cristallisé, comme Ch.-L. Lindemann [2] l'a montré et l'a déjà correctement interprété, le coefficient de dilatation croît plus lentement par augmentation de température que la chaleur moléculaire; mais que d'autre part, comme le montre le Tableau IX, pour ces corps solides et pour d'autres, dont on peut bien admettre qu'ils appartiennent à la seconde classe, $\left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{E}}\right)_v$ prend à la température ordinaire des valeurs plus petites que pour les éléments monoatomiques (Tableau III) et les composés de la première classe (Tableau VIII).

Mais ici aussi on reconnaît nettement qu'il n'existera pas de

[1] *Ann. d. Phys.*, t. XXXIII, p. 75.
[2] Ch.-L. Lindemann, *Phys. Zeitschr.*, t. XIII, 1912, p. 737.

séparation bien tranchée entre les deux classes de solides. Ainsi, par exemple, les métaux alcalins Na, K, Cs, que l'on tient généralement pour monoatomiques, se placeraient, avec les valeurs 1,1; 1,3; 1,3 pour $\left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{E}}\right)_v$, plutôt dans le Tableau IX que dans le Tableau III.

Tableau IX.

	v.	$10^6\left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$.	$-10^6\left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$.	$C_v.10^{-7}$.	$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{E}}\right)_v$.
P (blanc, cubique)	16,6	370	20,5	24	1,2[illegible]
S (rhombique)	15,5	180	12,7	23,[illegible]	0,9[illegible]
As	13,2	14	4,5	25	0,1[illegible]
Sb	17,9	33	2,4	24	1,03
Bi	21,2	40	3,0	25	1,1[illegible]
SiO^2 (quartz)	22,8	36,2	2,67	47,7	0,65
$CaCO^3$ (calcite)	37,0	15,4	1,5	81	0,45

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. GRÜNEISEN.

M. Wien. — Permettez-moi de faire une remarque sur la question de savoir si l'énergie des électrons dans les métaux contribue pour une part à la chaleur spécifique. Il est bien connu que cette contribution est très faible à la température ordinaire. C'est à cause de cela que j'ai introduit dans la théorie de la résistance électrique l'hypothèse que la vitesse moyenne des électrons dans les métaux est indépendante de la température et qu'il faut admettre, par conséquent, une agitation au zéro absolu. Cette hypothèse n'a pas rencontré la sympathie de M. le Président et je voudrais attirer l'attention sur le fait qu'elle n'est pas absolument nécessaire pour la théorie de la résistance électrique des métaux. Cette théorie est fondée sur la formule de Drude :

$$\sigma = \frac{1}{2mu} e^2 NL$$

(σ conductibilité, e charge électrique d'un électron, N leur nombre, L le chemin libre, m leur masse, u leur vitesse moyenne).

Pour conserver ma théorie de la résistance, il suffit que $\frac{N}{u}$ soit indépendant de la température, et il est possible de choisir u comme fonction de la température de manière à le faire disparaître au zéro absolu.

Par conséquent, u devient plus grand quand la température s'élève, et il est possible qu'il en résulte une contribution à la chaleur spécifique.

M. White [1] a trouvé que la chaleur spécifique du platine augmente continuellement jusqu'à la température de 1100° et surpasse considérablement la valeur qui correspond à la loi de Dulong et Petit. Il me semble possible que cela puisse être expliqué par l'intervention de l'énergie des électrons.

M. Lindemann. — Il serait peut-être recommandable de

---

(1) *Americ. Journ. of Science*, t. XXVIII, 1909, p. 334.

faire tout son possible pour conserver le calcul de la constante de Wiedemann-Franz. Une théorie des électrons métalliques libres, qui n'explique pas la conduction calorifique, ne sera pas aisément développée. Même dans l'ancienne théorie il se présente, semble-t-il, de grandes difficultés, par suite des nouvelles idées concernant l'énergie d'une particule oscillante. Ainsi par exemple on doit bien admettre qu'un électron à l'intérieur d'un métal suit toute variation de champ, produite par le rayonnement noir. La probabilité que cet électron a une fréquence déterminée doit être proportionnelle à la densité de rayonnement

$$\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1};$$

son énergie est ainsi

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}.$$

En moyenne il aura donc l'énergie

$$\frac{\displaystyle\int_0^\infty \frac{h\nu^4}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^2}\,d\nu}{\displaystyle\int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\,d\nu}.$$

Celle-ci est

$$\frac{4kT\left(\sum \frac{1}{n^4}-\sum \frac{1}{n^5}\right)}{\sum \frac{1}{n^4}},$$

ce qui est égal à $0,1678\ldots kT$. En considérant les trois degrés de liberté, on trouve comme énergie moyenne $0,503\,kT$ au lieu de $1,5\,kT$. Il vient donc une constante de la loi de Wiedemann-Franz à peu près neuf fois trop petite. La proposition de M. le professeur Wien, de prendre $\frac{N}{u}$ constant, mais N et u variables, paraît excellente au premier abord, puisqu'il en résulte $N \sim \sqrt{T}$, conformément au résultat déduit, par sir Joseph Thomson, de l'effet Thomson. On déduit aussi de cette hypothèse des formules parfaitement

utilisables pour la conductibilité [1]. Mais cette représentation conduit à la grande difficulté que tout changement de température serait accompagné d'un changement de la concentration des électrons qui, par suite de la chaleur de dissociation, se manifesterait certainement dans la mesure de la chaleur spécifique.

M. NERNST. — Je ne crois pas qu'on puisse expliquer l'élévation des chaleurs atomiques des métaux au-dessus de la valeur $C_v = 3R$ par l'énergie des électrons. D'abord, aux hautes températures, la correction pour passer de C_p et C_v ne peut le plus souvent pas être apportée avec certitude, parce qu'on ne connaît pas exactement les compressibilités et les dilatations thermiques. Souvent on ne peut donc pas décider si, d'après cette correction, on obtiendrait la valeur $C_v = 3R$ ou une valeur plus grande. On doit songer ensuite que, jusqu'ici, on n'a pas encore montré une différence typique entre les substances à conduction métallique et les non-métaux : nous pouvons par exemple comparer entre eux le plomb et l'iode, l'argent et le chlorure de potassium et, aux températures élevées, nous trouvons des courbes tout à fait analogues. Il est donc tout à fait arbitraire de donner aux métaux une place spéciale aux hautes températures. D'ailleurs Boltzmann a déjà fait remarquer que la valeur de $C_v = 3R$ peut être dépassée, lorsque les forces atomiques cessent d'être quasi élastiques. Or, d'après toutes nos idées actuelles, cela a lieu aux hautes températures.

M. LORENTZ. — Il me semble qu'on a de bonnes raisons pour admettre une vraie agitation thermique pour les électrons. Si, par exemple, une telle particule se trouve dans un champ de rayonnement noir, elle prend, sans doute, un mouvement brownien dont l'intensité augmente avec la température [2], et il est

---

[1] *Cf.* aussi *Sitzungsber. Akad. Berlin*, 1911, p. 316.

[2] Cependant, dans la valeur $\frac{3}{2} k T$ qu'on trouve pour l'énergie cinétique de l'électron, la constante k est notablement inférieure à la constante k de M. Planck (voir *La théorie du rayonnement et les quanta*, Premier Conseil de physique Solvay, p. 35-39). Dans une Thèse récente (*Over Brown'sche bewegingen in het stralingsveld, etc.*, Leiden, 1913), M. A. D. Fokker trouve environ $k = \frac{1}{[illegible]} k$.

naturel d'attribuer à un électron libre, contenu dans un métal, la même énergie cinétique que pourrait lui communiquer le rayonnement.

M. Wien a nié l'existence d'un mouvement dépendant de la température, parce que l'application de la loi de l'équipartition conduirait à la formule de Lord Rayleigh pour le rayonnement. Mais le même raisonnement s'appliquerait aux ions d'une solution électrolytique. Leur mouvement doit également produire un rayonnement pour lequel on trouverait la formule de Lord Rayleigh, si l'on s'en tenait aux règles de la mécanique classique. Cependant, en vue des belles recherches de M. Nernst et de M. Planck sur les phénomènes que présentent les électrolytes, aucun physicien ne doutera de l'existence d'un mouvement calorifique des ions.

Il me semble donc que, dans la formule

$$\sigma = \frac{e^2 LN}{2mu}$$

pour la conductibilité électrique, la vitesse u doit être regardée comme dépendant de la température et que la solution des difficultés doit être cherchée surtout dans des considérations sur le nombre N des électrons libres et sur la longueur moyenne L de leur trajet de libre parcours. Cette longueur est déterminée par les chocs contre les atomes dont le mécanisme nous est inconnu. C'est ici qu'on pourrait faire intervenir l'hypothèse des quanta.

M. Wien. — Je voudrais faire observer encore qu'en partant de la conductibilité calorifique, considérée comme due aux électrons, il est possible de trouver la relation entre la vitesse et la température. Quant aux expériences de White, on ne peut évidemment pas les considérer comme probantes, mais je voulais néanmoins attirer l'attention sur cette question importante, afin que ces expériences soient reprises en tenant compte de toutes les données nécessaires.

M. Rubens. — La courbe du spectre acoustique (*fig.* 1), calculée par Debye, est bien confirmée par les mesures optiques faites dans le spectre ultraviolet de quelques composés diatomiques, par exemple le sel de gemme. La fréquence limite, calculée au

moyen des données élastiques, s'accorde très bien avec celle donnée par les rayons restants, si l'on tient compte de ce que le maximum du pouvoir réflecteur est déplacé vis-à-vis du maximum d'absorption d'une petite quantité du côté des grands ν. La forme

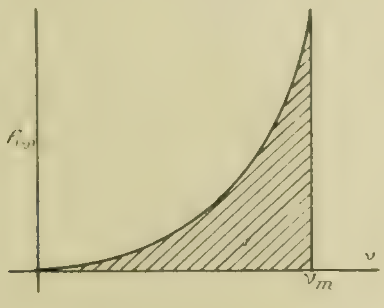


Fig. 1.

de la courbe aussi est confirmée, en principe, par les mesures optiques. La chute de la courbe de réflexion du côté des longues ondes est toujours plus douce que du côté des courtes. Il est certain que l'allure particulière de l'indice de réfraction fait aussi sentir son influence. Mais si la courbe du pouvoir réflecteur descend du côté des longues ondes un peu plus rapidement que la courbe de Debye, cela tient bien en outre à ceci, que seules les courtes ondes de tout le complexe ont une forte action électromagnétique, alors que les longues ondes « acoustiques » n'exercent plus d'action électromagnétique sensible.

M. Hasenöhrl. — Il y a pour moi une difficulté dans le partage de toute l'énergie en énergie vibratoire et un reste $E'(v)$ indépendant des vibrations. Il me semble que cette dernière énergie, qui dépend de la situation des atomes, doit influencer aussi les vibrations. Il ne me paraît pas immédiatement clair qu'une vibration harmonique se superpose simplement à cette influence.

Il y a, de même, pour moi, une difficulté dans le fait que l'entropie n'est calculée que comme entropie de vibration (correspondant à E_ν) et que l'énergie $E'(v)$, dont je viens de parler, n'influence pas du tout l'entropie.

M. Grüneisen. — J'ai cru pouvoir admettre que la décompo-

sition de l'énergie totale en énergie de vibration et en énergie potentielle du centre de vibration est permise en première approximation, ainsi que Mie l'a déjà fait d'ailleurs.

Que le volume ne figure pas dans l'entropie, je me le suis expliqué ainsi, que dans un solide les atomes ne se disputent pas l'espace.

Cela fait disparaître de l'entropie du corps solide, du moins à basse température, un terme dépendant de v, comme celui que Planck a introduit dans l'entropie d'un gaz monoatomique.

M. Laue. — Que l'entropie S_ν puisse être calculée sans faire entrer l'énergie potentielle $F(v)$ dans l'équation (14), cela est déjà justifié, me semble-t-il, par l'équation différentielle pour l'entropie :

$$dS_\nu = \frac{dE_\nu + p\,dv}{T} = \frac{dE_\nu + [p + F'(v)]\,dv}{T}.$$

Car, si pour arriver à un point quelconque v, T du diagramme volume-température, on intègre cette équation d'abord le long d'un chemin isothermique correspondant à $T = 0$, partant de $v = v_0$ (où v_0 peut être choisi arbitrairement) et aboutissant à la valeur v, puis pour v constant de $T = 0$ à la valeur donnée T, la première intégrale

$$\int_{v_0}^{v} \frac{p + F'(v)}{T}\,dv$$

est nulle d'après le théorème de Nernst : cela est possible, parce qu'à $T = 0$

$$p + F'(v) = 0$$

est la condition d'équilibre (voir p. [illegible], équation [illegible]; sauf que p est négligé à cet endroit). La seconde intégration le long de l'isotherme est remplacée dans la conférence de M. Grüneisen par la considération statistique qui est à la base du calcul de S_v et S_ν; en réalité, on y suppose que v = const. On trouve ainsi que S_ν a effectivement la valeur indépendante de $F(v)$, donnée par Ratnowsky.

M. Brillouin. — Dans toutes les théories moléculaires, il semble, à première vue, que l'énergie potentielle, le viriel in-

terne, etc., soient fonctions du volume seul; il est facile de voir que leur valeur moyenne dépend de l'agitation thermique et comment. Une fonction quelconque $F(r)$ de la distance de deux points isotropes a pour valeur moyenne

$$\overline{F(r)} = F(r) + \overline{\xi^2}\left(\frac{F''}{2} - \frac{F'}{2r}\right) + \overline{\rho^2}\left(\frac{F'}{2r}\right) + \ldots,$$

en désignant la moyenne par une barre et les dérivées par des accents. ξ est la projection du déplacement *relatif* sur la distance moyenne, ρ est le déplacement *relatif* en tous sens.

Pour ces valeurs relatives, l'isotropie moyenne des déplacements absolus de chacun des points n'entraîne pas du tout l'isotropie du déplacement relatif : $\overline{\xi^2}$ n'est pas $\frac{1}{3}$ de $\overline{\rho^2}$.

Pour calculer ces moyennes, j'ai supposé que le milieu est parcouru *en tous sens* par des ondes, les unes longitudinales, les autres transversales; le retard de l'onde, passant d'un point à un autre, produit un déplacement relatif dont le carré moyen se calcule sans difficulté. Dans mes leçons anciennes, j'avais examiné diverses hypothèses quant aux relations entre l'amplitude des ondes et leur fréquence. Il suffit actuellement d'adopter la relation de Planck-Einstein, en tenant compte, bien entendu, du nombre de degrés de liberté du corps pour chaque fréquence, par exemple d'après la règle de Debye, avec une même fréquence minimum pour les ondes longitudinales et transversales, ou mieux *avec une même longueur d'onde minimum longitudinale ou transversale* λ_0 :

$$\lambda_0 = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}\,\frac{1}{6{,}8\cdot 10^{23}}\,\frac{M}{D}} \qquad \text{C. G. S.},$$

M, masse moléculaire du corps;
D, densité du corps solide.

Négligeons, comme Debye, la complication produite par la dispersion au voisinage de la longueur d'onde minimum, ce qui est acceptable un peu loin des températures :

$$\frac{0{,}9942}{3\cdot 10^{-8}\lambda} \quad \text{et} \quad \frac{0{,}2940}{3\cdot 10^{4}\lambda_0},$$

Ω, vitesse des ondes de condensation;
ω, vitesse des ondes de rotation dans le solide.

Posons

$$\varphi(x) = \int_0^x \frac{x^3\,dx}{e^x - 1},$$

nous aurons (h, k, constantes de Planck)

$$\overline{\xi^2} = \frac{2h}{D}\left(\frac{k\Theta}{h}\right)^4 \pi \left[\frac{2}{5\Omega^5}\,\varphi\left(\frac{h\Omega}{k\Theta\lambda_0}\right) + \frac{4}{15\omega^5}\,\varphi\left(\frac{h\omega}{k\Theta\lambda_0}\right)\right] r^2 = \mathrm{A}\, r^2,$$

$$\overline{\zeta^2} = \frac{2h}{D}\left(\frac{k\Theta}{h}\right)^4 \pi \left[\frac{2}{3\Omega^5}\,\varphi\left(\frac{h\Omega}{k\Theta\lambda_0}\right) + \frac{4}{3\omega^5}\,\varphi\left(\frac{h\omega}{k\Theta\lambda_0}\right)\right] r^2 = \mathrm{B}\, r^2.$$

où A et B sont des fonctions de Θ.

Pour une molécule, entourée des autres, la valeur moyenne de F (énergie potentielle, viriel, etc.) est

$$\overline{\mathrm{F}} = \sum \mathrm{F}(\bar{r}) + \frac{\mathrm{A}}{2} \sum \overline{(r^2\mathrm{F}'' - r\mathrm{F}')} + \frac{\mathrm{B}}{2} \sum r\mathrm{F}',$$

la somme $\sum$ étant étendue à toutes les valeurs de r pour lesquelles F, $r\mathrm{F}'$, $r^2\mathrm{F}''$ ont des valeurs sensibles.

Pour les N molécules de l'unité de volume, cela fait $\frac{\mathrm{N}}{2}\overline{\mathrm{F}}$, qui dépend à la fois de la forme et de la température.

L'introduction de l'agitation dans les termes d'énergie potentielle et de viriel — et par suite dans les coefficients d'élasticité — étend singulièrement le domaine d'application des théories moléculaires aux propriétés thermodynamiques : dilatation, changements d'état, etc.

Il est remarquable que ce soit la même fonction $\varphi(x)$ qui convient pour représenter l'influence moyenne des *déplacements* relatifs et pour représenter l'énergie cinétique.

Avec un peu moins de certitude, les mêmes conclusions peuvent être étendues aux corps anisotropes.

M. Lindemann. — Dans les méthodes ordinaires de déduction de la loi de l'équipartition de l'énergie, le fait qu'à chaque accélération d'un centre de force, dont la force se propage avec une vitesse constante, il y a un rayonnement d'énergie, n'est considéré qu'autant qu'il s'agisse de forces électriques. Mais on sait qu'il ne

suffit pas de considérer uniquement des forces électriques. Bien que, dans l'ignorance où nous sommes encore au sujet de la fonction de force des forces atomiques, il soit difficile pour le moment de dire quelque chose de certain d'un pareil rayonnement, il n'est peut-être pas permis, cependant, de n'en tenir aucun compte.

M. LORENTZ. — Les beaux résultats obtenus par M. Grüneisen dépendent en partie de la formule pour l'énergie potentielle (p. [illegible]),

$$F(v) = -\frac{A}{v} + \frac{B}{v^n},$$

dans laquelle la différence des exposants de v est attribuée au fait que les forces attractives et répulsives ne varient pas de la même manière avec la distance r. On voit facilement qu'on obtiendra une énergie potentielle inversement proportionnelle à v^m en admettant des forces proportionnelles à $\frac{1}{r^{3m+1}}$, mais on sait aussi que le terme $-\frac{A}{v}$ n'implique aucunement la loi $\frac{1}{r^4}$ pour les attractions moléculaires. Dans la théorie de M. van der Waals, on obtient ce terme en admettant seulement que ces attractions s'exercent à de très petites distances.

Je crois pouvoir conclure de cet exemple que des lois définies pour les forces moléculaires ne doivent être admises que sous une certaine réserve. Ne vaudrait-il pas mieux éviter autant que possible des hypothèses spéciales sur la loi des forces et la forme de la fonction $F(v)$? Comme, dans les applications, il ne s'agit que de petits changements du volume, tout dépendra probablement de la première et de la seconde dérivée de la fonction, et l'on pourrait examiner avant tout ce que les phénomènes nous apprennent à l'égard de leurs valeurs.

M. GRÜNEISEN. — Je voudrais répondre aux remarques de M. Lorentz que les lois de puissances ne sont qu'une manière empirique de remplacer les vraies forces atomiques, valable seulement de façon approchée entre certaines limites de variations du volume. Indépendamment de la façon de procéder de Mie, je fus conduit à admettre des forces proportionnelles à certaines

puissances lorsque je trouvai empiriquement que le coefficient de température de la compressibilité est à peu près le septuple du coefficient de dilatation, et que le coefficient de pression de la compressibilité est à peu près le même multiple de la compressibilité même. Ce fait s'interprète le mieux de cette façon-ci, que la compressibilité varie suivant une puissance très élevée du volume.

M. Nernst. — *Discussion thermodynamique.* — Comme suite à l'exposé de M. Grüneisen sur la théorie des corps solides, je voudrais revenir sur une discussion qui se produisit lors du premier Congrès Solvay [1] au sujet de la question de savoir si les conséquences de mon théorème, pour autant qu'elles intéressent les changements d'état et les transformations chimiques des solides, peuvent déjà se déduire du fait que les chaleurs spécifiques des corps solides aux basses températures deviennent infiniment petites d'un ordre au moins égal au premier, c'est-à-dire que nous pouvons par exemple poser

$$C_v = aT + bT^2 + cT^3 + \ldots.$$

D'après Debye, les deux premiers coefficients a et b seraient même nuls également aux basses températures. Mais pour la preuve de mon assertion, il suffit que l'équation précédente existe avec des coefficients finis.

Cela fut contesté par M. Einstein, qui se basait pour cela sur des considérations dont l'exactitude me paraissait déjà douteuse à ce moment-là; M. Lorentz s'était d'ailleurs rallié à la manière de voir d'Einstein.

En ce moment, je puis bien faire remarquer que, dans l'entretemps, de nombreuses applications de mon théorème à des réactions chimiques se sont trouvées confirmées, en partie par des mesures très précises. En outre, les recherches de Kamerlingh Onnes et de Wietzel ont fourni récemment la preuve que l'effet Peltier divisé par la température absolue disparaît également aux très

---

(1) *La théorie du rayonnement et les quanta. Premier Conseil de Physique Solvay*, p. [illegible].

basses températures, ce qui serait une généralisation de mon théorème [1].

Mais ce n'est pas seulement par l'expérience, c'est aussi par la théorie que je crois pouvoir qualifier de réfuté l'argument de M. Einstein. Si nous considérons par exemple la dilatation d'un solide et que nous admettions que la chaleur spécifique disparaît aux basses températures, sans que cependant mon théorème soit vrai, nous arrivons à des conséquences réellement inadmissibles. Au sujet des changements d'état des corps solides, mon théorème apprend qu'aux basses températures le coefficient de pression $\frac{dp}{dT}$ doit diparaître. Admettons un moment que cette conséquence ne se vérifie pas; il serait alors possible, comme on le prouve aisément, d'atteindre le zéro absolu par une dilatation finie et de parcourir un cycle par lequel le principe de Carnot serait mis en défaut. Nous devons donc bien conclure que

$$\lim \frac{dp}{dT} = 0 \qquad \text{pour } T = 0,$$

c'est-à-dire que mon théorème doit être satisfait.

M. Einstein. — Je l'accorde parfaitement.

M. Nernst. — Mais, pour les réactions chimiques, la question est exactement la même en principe; et si nous soumettons par exemple au calcul la transformation d'une des modifications du soufre dans l'autre, nous arrivons aux mêmes conséquences étranges qui sont déduites dans la note qui vient d'être citée.

M. Lorentz. — Voici la manière dont, avant nos discussions d'il y a deux ans [2], j'ai cru pouvoir démontrer le théorème de M. Nernst. En l'exposant, je me servirai des notations qui me sont les plus familières, mais cela ne change rien au fond des choses.

---

(1) *Cf.* W. Nernst, *Sitzungsber. Akad. Berlin*, 1912, p. 134.

(2) Voir *La théorie du rayonnement et les quanta* (*Premier Conseil de Physique Solvay*, p. 302 et 305).

Je considère deux phases « condensées », solides, par exemple 1 et 2 d'une même substance, et je suppose que, même au zéro absolu, l'une de ces phases puisse se transformer dans l'autre, et que, les densités étant différentes, il puisse y avoir équilibre sous une pression déterminée. Pour fixer les idées, j'imagine entre les phases une couche de transition dans laquelle l'arrangement des molécules passe graduellement de celui qui est propre à la première phase à celui qui existe dans la seconde.

On pourra alors, par un changement du volume total, déplacer à volonté cette couche.

Dans l'absence de tout mouvement calorifique, l'équilibre sera de nature purement statique et le principe des vitesses virtuelles conduit à la condition

$$U_1 + pv_1 = U_2 + pv_2,$$

dans laquelle U et v représentent l'énergie et le volume de l'unité de masse.

Supposons maintenant que la température soit un peu au-dessus de zéro. L'agitation thermique interviendra et l'équation précédente cessera d'être vraie. Cependant, on peut toujours écrire

$$U_1 + pv_1 = U_2 + pv_2 + \omega,$$

si l'on désigne par ω un terme de correction qui dépend du mouvement calorifique et qui tend vers zéro quand ce mouvement disparaît.

D'après la théorique moderne des chaleurs spécifiques, l'énergie cinétique E diminue dans le voisinage du zéro absolu avec une telle rapidité que le rapport $\frac{E}{T}$ tend vers la limite zéro. Je suppose que la grandeur ω diminue avec la même rapidité et que, par conséquent, pour $T = 0$,

$$\lim \frac{\omega}{T} = 0.$$

Cela suffit pour arriver au théorème de M. Nernst.

En effet, la vraie équation de l'équilibre est, comme on sait,

$$U_1 + pv_1 - TS_1 = U_2 + pv_2 - TS_2,$$

où S représente l'entropie par unité de masse. Si l'on retranche

cette équation de notre deuxième formule et si ensuite, après avoir divisé par T, on passe à la limite $T = 0$, on trouve

$$\lim (S_1 - S_2) = 0,$$

ce qui est bien le théorème dont il s'agit.

Malheureusement, on peut mettre en doute l'hypothèse

$$\lim \frac{\omega}{T} = 0,$$

dont cette démonstration dépend entièrement. Si l'énergie est concentrée en *quanta finis*, il est possible que l'influence d'une faible énergie cinétique sur l'équilibre soit déterminée plutôt par la grandeur des *quanta* que par leur nombre et que, par conséquent, le terme ω, qui exprime cette influence, diminue moins rapidement que nous venons de le supposer.

C'est là, en termes un peu différents, une remarque qui a été faite par M. Einstein dans la discussion de 1911.

J'ajouterai que la dernière démonstration que M. Nernst a donnée pour son théorème, en se basant sur le postulat qu'il doit être impossible d'atteindre le zéro absolu par des changements finis, me semble être à l'abri de toute objection.

M. Einstein. — La question que nous avons à traiter en premier lieu est la suivante. Maintenant que les recherches expérimentales de Nernst et de ses élèves ont appris de façon convaincante que la capacité calorifique C de systèmes condensés aux basses températures tend plus rapidement vers zéro que la température T elle-même, la question se pose si par là le théorème de Nernst est démontré. Nous avons vu au premier congrès Solvay qu'à ce sujet les opinions différaient. M. Nernst lui-même était d'avis que son théorème pouvait être déduit par voie thermodynamique de la dégénérescence des chaleurs spécifiques aux basses températures; plus tard, il a tâché de fonder sa manière de voir sur une recherche thermodynamique qui — bien qu'à mon sens, elle n'ait pas atteint ce but — est néanmoins de très grande importance pour l'intelligence nette du fond du théorème.

Nernst cherche d'abord à prouver l'impossibilité de l'existence d'un processus adiabatique se déroulant entre des limites finies,

par lequel le zéro absolu est atteint. Si, en effet, de pareils processus adiabatiques existaient, il y aurait des cycles de Carnot où la température inférieure serait zéro ($T_2 = o$), ainsi donc des cycles conformes au diagramme de la figure 2.

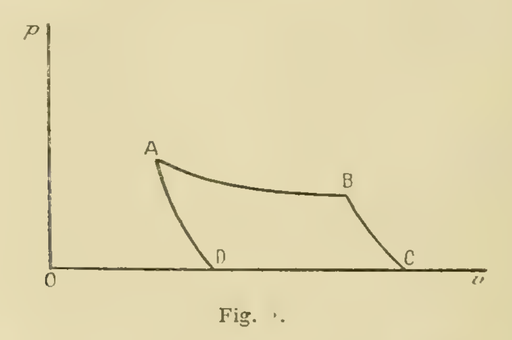


Fig. 2.

Dans notre cas (où $T_2 = o$), l'équation générale bien connue $\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}$ exige la disparition de q_2. L'isotherme CD devrait donc être considérée en même temps comme une adiabatique. Elle pourrait être parcourue par le système sans qu'on ait besoin de recourir à un réservoir de chaleur à température $T_2 = o$. Pour le cycle, il ne faudrait donc qu'*un seul* réservoir de chaleur, ayant la température $T = T_1$, dont la chaleur pourrait être transformée en travail ce qui serait en contradiction avec le principe de Carnot. M. Nernst en conclut qu'une adiabatique du type BC ne saurait exister.

Je doute de la force démonstrative de ce raisonnement pour le motif suivant. D'après moi, il est impossible en principe d'effectuer adiabatiquement la partie CD du processus. En effet, toute irréversibilité, si petite qu'elle soit, doit avoir pour effet de ramener le système par compression de l'état C le long de l'adiabatique vers B et non vers D. Car, puisque des processus exactement réversibles n'existent pas dans la nature, une compression de notre système à partir de C ne sera pas possible avec une réversibilité absolue; des quantités minimes d'énergie seront toujours transformées en énergie désordonnée (chaleur). Quelque petites que soient ces quantités d'énergie, elles existent certainement et elles forcent le système à quitter l'axe $T = o$ pour suivre l'adia-

batique CB. Le cycle considéré est donc essentiellement irréalisable.

Si nous reconnaissons ainsi que la preuve ne tient pas, nous devons néanmoins avouer qu'il est très désagréable, pour le sentiment du physicien, de devoir admettre l'existence de pareilles adiabatiques. Il me semble que l'on voit une issue bien meilleure en partant inversement de la supposition qu'il est impossible d'atteindre le zéro absolu au moyen d'un processus fini : en d'autres termes, en élevant l'assertion de Nernst au rang de postulat. On arrive ainsi à formuler le théorème de Nernst d'une façon très intuitive, mais malheureusement cela conduit de nouveau à des conséquences qui, par leur caractère étrange, éveillent la méfiance.

Tirons d'abord de l'hypothèse de la non-existence de pareilles adiabatiques la conséquence thermodynamique générale ! Considérons un système dont l'état est déterminé par la température absolue T et un paramètre arbitraire v. Pour un processus adiabatique on a

$$0 = dq = T\,dS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial v}dv\right).$$

Or, il résulte de cette équation que $T\frac{\partial S}{\partial T}$ est la capacité calorifique C du système à v constant, de sorte que nous pouvons encore mettre l'équation de cette adiabatique sous la forme

$$\frac{\partial S}{\partial v} = -\frac{C}{T}\frac{dT}{dv}.$$

Mais on sait que, d'après l'expérience, $\frac{C}{T}$ disparaît à la limite lorsqu'on s'approche du zéro absolu ; il est donc certain *a fortiori* que cette grandeur ne tend pas vers des valeurs infiniment grandes. Pour que le zéro absolu ne puisse pas être atteint avec le processus adiabatique considéré, il faut que $\frac{dT}{dv}$ tende vers zéro en même temps que T. Notre équation apprend donc qu'au zéro absolu on doit avoir

$$\frac{\partial S}{\partial v} = 0,$$

et, comme v est un paramètre quelconque du système, on trouve :

Lorsque la capacité calorifique d'un système ne disparaît pas

moins vite que T à l'approche du zéro absolu et qu'il n'y a pas d'adiabatiques qui coupent l'axe T à distance finie, l'entropie a la même valeur S pour tous les états du système à $T = 0$. Le théorème de Nernst, formulé à la façon de Planck, ne s'applique donc pas seulement à des systèmes à phases chimiquement homogènes, mais aussi à des mélanges quelconques à l'état condensé.

Remarquons encore que, dans cette façon d'envisager le théorème, il est même fort peu probable qu'il ne s'applique uniquement qu'à des systèmes *condensés*. Car le mouvement en zigzag des molécules gazeuses a aussi un caractère quasi oscillant, de sorte qu'il est à peine douteux que la chaleur spécifique d'un gaz sous volume donné ne disparaisse vers le zéro absolu de la même façon que la chaleur spécifique de systèmes condensés.

Si l'hypothèse de Nernst de l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu par des processus adiabatiques se vérifie, nous nous trouvons devant un des résultats les plus fondamentaux de la théorie de la chaleur. On sait que beaucoup de conséquences déduites du théorème ont été confirmées d'une manière satisfaisante par l'expérience. D'autre part, on a déjà fait observer que le sentiment physique refuse d'admettre l'existence (exclue par le théorème) d'adiabatiques du type BC de la figure ci-dessus.

Il y a néanmoins un argument théorique qui, aujourd'hui encore, nous met un peu en défiance contre le théorème de Nernst : c'est le même qui a conduit Planck à limiter le théorème à des corps chimiques homogènes. Dans l'expression de l'entropie de certains systèmes, il y a notamment des termes qui ne dépendent que du *groupement* des substances et non de la *température*, et il est particulièrement difficile de se représenter que ces termes disparaissent lorsqu'on se rapproche du zéro absolu.

Exemple : supposons que dans le volume partiel v d'un solvant occupant le volume total v_0 nous ayons une solution diluée d'une molécule-gramme d'une substance. Il y a alors entre l'entropie du système et la grandeur du volume partiel v une relation donnée par l'équation

$$S = S_0 + R \log v.$$

Du terme $R \log v$ on déduit, comme on sait, la loi bien connue de la pression osmotique ; l'existence de ce terme est liée au degré

d'*ordination* du système, qui consiste en ceci que toutes les molécules dissoutes, au lieu d'être distribuées au hasard à travers le volume total v_0, se trouvent dans la partie v. Ce terme n'a rien de commun avec des facteurs énergétiques (température, chaleurs spécifiques, forces moléculaires, etc.), mais ne dépend que de propriétés d'ordination relatives au groupement géométrique. Il est donc difficile de se figurer comment ce terme pourrait perdre sa signification aux basses températures et cette difficulté ne disparaît pas du tout lorsqu'on soumet à une révision soignée les théories thermodynamiques des solutions diluées de van't Hoff et de Planck. Il n'est pas aisé de trouver une raison pour laquelle ces théories soient en défaut aux basses températures.

Évidemment, il n'est pas possible pratiquement d'observer des pressions osmotiques à des températures suffisamment basses pour que nous nous trouvions avec certitude dans le domaine thermiquement anormal où la substance dissoute aurait une valeur de l'énergie cinétique moyenne des mouvements de progression des molécules plus petite que celle fournie par la mécanique statistique. Mais il y a un deuxième domaine de phénomènes, où interviennent également des différences d'entropie qui ne reposent que sur un changement de l'ordre dans le groupement géométrique; c'est le domaine des phénomènes paramagnétiques. Ici l'orientation des molécules joue le même rôle que la situation de son centre de gravité dans les phénomènes osmotiques. La loi de Curie-Langevin exprime tout aussi bien la résistance que l'agitation thermique oppose à une égale orientation des molécules, que la loi de la pression osmotique est déterminée par la résistance que l'agitation thermique oppose à une limitation du volume dont dispose la molécule dans son mouvement de diffusion. Il est donc de la plus haute importance d'apprendre si la validité de la loi de Curie-Langevin cesse essentiellement aux basses températures. Ou plus exactement, la question se pose de savoir si la loi de Curie-Langevin est liée à des degrés de liberté dans la rotation, qui normalement (c'est-à-dire conformément à la mécanique statistique) contribuent à la chaleur spécifique. La réponse expérimentale à cette question nous apprendra, me semble-t-il, si au zéro absolu le degré d'ordination géométrique entraîne des différences d'entropie, ou non; si les expériences se prononcent

dans ce dernier sens, il n'y aura presque plus à douter de l'exactitude du théorème de Nernst.

M. Kamerlingh Onnes fait observer (1) que le sulfate de gadolinium cristallisé suit encore la loi de Curie, même lorsqu'on descend au point de solidification de l'hydrogène (2), tandis qu'il est à attendre que la chaleur spécifique à cette température très basse aura déjà subi un changement. Des déterminations qui feront connaître ce changement (et e. a. celui de la chaleur spécifique du sulfate de manganèse cristallisé) (3) sont en préparation à Leyde. On pourra en profiter e. a. lorsqu'on voudra mettre à l'épreuve la théorie de M. Oosterhuis (4) sur les déviations de la loi de Curie. Il semble pourtant qu'elles ne suffiront pas pour ce but et qu'il sera nécessaire de disposer aussi des résultats que pourrait peut-être donner une étude par les procédés de MM. Laue et Bragg sur l'extinction aux basses températures dont il s'agit, des mouvements thermiques déterminés par différents degrés de liberté dans le corps choisi pour la vérification.

M. Langevin. — Le terme de $R \log v$, qui représente dans l'entropie l'influence de la distribution des molécules, est obtenu en négligeant les actions mutuelles entre celles-ci et n'est exact que pour la matière diluée. Pour les états condensés, où l'introduction d'une nouvelle molécule est gênée par la présence des autres, ce terme doit être modifié et pourrait, au zéro absolu, tendre vers une valeur indépendante du volume. De quelques

(1) Voir Kamerlingh Onnes, *Report on researches made in the Leiden Cryogenic Laboratory between the 2d and the 3d International Congress of refrigeration* (*Third International Congress of refrigeration*, Chicago, 1913, § 3).

(2) Kamerlingh Onnes et Perrier, *Leiden Comm.*, n° 122a. Kamerlingh Onnes et Oosterhuis, *Leiden Comm.*, n° 129b. Ce corps est particulièrement intéressant parce qu'il répond tout à fait à la théorie de Langevin. S'il suivait encore la loi de Curie au point d'ébullition de l'hélium, on pourrait constater avec lui, grâce à la grande valeur de *a*, les phénomènes de saturation que fait attendre la théorie de Langevin. A la température du point de solidification de l'hydrogène, en accord avec cette théorie, ils ne furent pas trouvés.

(3) D'après un échange de vues avec M. Einstein.

(4) Oosterhuis, *Leiden Comm.*, suppl., n° 31.

tentatives que j'ai faites pour déterminer la probabilité de distribution en volume des molécules en tenant compte de leurs actions mutuelles, il me paraît résulter que le seul état d'équilibre possible au zéro absolu est la distribution régulière en réseau cristallin; il ne saurait plus être question de probabilité dans ces conditions, ou plutôt la probabilité serait égale à l'unité et l'entropie nulle, comme le suppose M. Nernst.

Il me semble que la même conclusion subsiste quand il s'agit d'un mélange de diverses espèces de molécules : dans la mesure où les différences entre ces molécules peuvent avoir une signification thermodynamique, les véritables configurations d'équilibre au zéro absolu, susceptibles d'intervenir comme limites de transformations réversibles, ne sauraient être des mélanges homogènes en proportions continûment variables. Les solutions ne peuvent exister qu'à la faveur de l'agitation thermique, et, celle-ci disparue, l'état d'équilibre doit correspondre à la séparation des molécules en réseaux cristallins distincts ou à un mélange en proportions définies, si un seul réseau existe. Une solution, un mélange homogène en proportions quelconques, n'auraient plus de sens au zéro absolu : les configurations d'équilibre y seraient discontinues et chacune fonctionnerait encore avec une probabilité égale à l'unité, équivalente à la certitude.

De même, au zéro absolu, la distribution des orientations moléculaires serait rigidement déterminée dans la configuration d'équilibre et ne pourrait varier de manière continue, comme le permet l'agitation thermique. Il ne saurait donc y être question des probabilités pour diverses distributions formant une série continue.

L'hypothèse, quelquefois soutenue depuis quelques années, qu'il subsiste une agitation au zéro absolu, obligerait à y faire encore de la statistique; mais l'hypothèse ancienne — que je préfère à moins d'impossibilité — de l'absence d'agitation thermique au zéro absolu ne laisse plus aucune place à la statistique, mais seulement aux considérations de la statique et de la dynamique rationnelles, anciennes, qui ne semblent pas s'accorder très bien avec tout ce qui vient d'être dit.

M. Hasenöhrl. — On ne peut pas parler de probabilité d'un

état déterminé, mais simplement de probabilité que l'état soit compris entre certaines limites étroites, mais d'ailleurs arbitraires. Statistiquement parlant, c'est la probabilité que dans l'espace des phases le point représentatif soit situé dans le domaine $dq_1 \ldots dq_n \ldots dp_1 \ldots dp_n$.

Au zéro absolu, tous les dp sont nuls ; la définition de probabilité n'y est pas applicable.

M. Lorentz. — Est-ce que, actuellement, M. Nernst considère son théorème comme tout à fait général et comme applicable, par exemple, à des gaz mono-atomiques ?

A la rigueur, on ne devrait jamais parler de ce qui se passera quand le zéro absolu aura été atteint, mais seulement de ce qui aura lieu un peu au-dessus du zéro. On passera ensuite à la limite $T = 0$ en prenant les précautions qu'exigera éventuellement la rigueur mathématique.

M. Nernst. — M. Einstein trouve que ma démonstration n'est pas convaincante, parce que l'adiabatique CD (*voir* la figure ci-dessus) n'est pas réalisable.

Abstraction faite de ce que l'on pourrait critiquer beaucoup de preuves thermodynamiques parce qu'elles font intervenir un processus irréalisable, il me semble que dans notre cas spécialement l'objection d'Einstein n'est pas fondée. La courbe BC conduit directement au zéro absolu (et non pas asymptotiquement par exemple) ; cela seul suffit déjà, à mon avis, pour déclarer qu'une pareille allure est impossible ; cela veut dire que déjà la circonstance, que le calcul donne BC, prouve que les critiques que M. Einstein a faites autrefois à ma manière de voir, et d'après lesquelles la décroissance de la chaleur spécifique jusqu'à zéro ne conduirait pas nécessairement à mon théorème, ne tenaient pas. Or, une fois que l'on est réellement arrivé au zéro absolu, comment pourrait-il exister une « irréversibilité, si petite soit-elle » ? Je le répète, j'admettrais une pareille objection si le calcul était asymptotique, mais il ne s'agit pas de cela ici, ce que M. Einstein accorde d'ailleurs.

Aujourd'hui (maintenant que l'application de mon théorème à des phénomènes thermo-électriques est mise expérimentalement hors de doute) M. Einstein ne croit pas qu'on puisse l'appliquer

aux phénomènes paramagnétiques; je crois que tout ce que l'on sait actuellement indique déjà le contraire. Mais, pour éviter des malentendus, je dois faire observer qu'à un point de vue de pratique expérimentale il s'agit ici d'une question assez accessoire; si mon théorème peut s'appliquer aux changements d'état et aux transformations chimiques — et il semble bien que cela ne soit plus discutable — cela suffit et a une importance pratique suffisante pour qu'on puisse passer sur une question aussi accessoire que celle suggérée par M. Einstein.

Je ne puis pas non plus trouver de rapport direct entre mon théorème et la question, certainement importante en soi, soulevée par M. Einstein, de savoir si le degré d'ordination géométrique entraîne des différences d'entropie; mon théorème donne des formules précises, que l'on vérifie par l'expérience et que de pareilles abstractions ne touchent pas.

Pour ce qui regarde enfin la question de M. Lorentz, si je considère mon théorème comme applicable aux gaz, je voudrais faire observer qu'à mon avis la réponse à cette question doit être affirmative, si l'on croit à ce que l'on appelle la « dégénérescence des gaz »; ainsi que l'ont montré spécialement Tetrode, Sackur et d'autres, on peut même calculer alors les « constantes chimiques » des gaz, c'est-à-dire déduire les équilibres chimiques entre gaz en partant de données thermiques (effets thermiques et chaleurs spécifiques), ce qui a été dès l'abord le but de mon théorème. Mais cette question (bien qu'elle soit intéressante par elle-même) a peu d'importance à un point de vue expérimental, parce qu'à l'avenir encore il vaudra bien mieux calculer les équilibres gazeux de la façon que j'ai donnée dès le commencement et qui consiste à passer par les systèmes condensés.

RAYONNEMENT DE RÉSONANCE

ET

SPECTRES DE RÉSONANCE

PAR M. R.-W. WOOD.

Dans le rapport suivant j'exposerai, sous une forme condensée, quelques-uns des résultats les plus importants qui ont été obtenus par les recherches expérimentales concernant l'action de gaz ou de vapeurs, ayant ce qu'on appelle des raies d'absorption, sur l'énergie rayonnante. La question de savoir ce que fait un pareil milieu de l'énergie qu'il enlève au rayon incident est une des plus intéressantes qui se rattachent aux théories modernes de la structure de la matière aussi bien qu'à la théorie générale de l'absorption. Il semble que la réponse à cette question ait été assez bien donnée par les résultats d'expériences faites durant les deux dernières années et un grand nombre de problèmes bien déterminés, de nature mathématique, demandent à être solutionnés.

Nous commencerons par considérer le cas le plus simple de tous, celui d'une vapeur métallique ayant une seule raie d'absorption. Si l'on néglige de faibles bandes dans l'extrême ultraviolet, la condition est remplie d'une manière assez parfaite par la vapeur de mercure, qui a une raie d'absorption très forte à la longueur d'onde 2536. Ce cas a été étudié d'une façon très complète [1], le désavantage provenant de la circonstance que tous les phénomènes doivent être étudiés par la photographie ayant été compensé dans une certaine mesure en conservant une épreuve de chaque observation.

[1] WOOD, *Selective reflexion, scattering and absorption by resonating gas molecules* (*Phil. Mag.*, t. XXIII, 1912, p. 689; *Phys. Zeitschr.*, t. XIII, 1912, p. 353).

A la température ordinaire, la vapeur de mercure a une pression d'environ $0^{mm},001$. Si nous admettons une distribution uniforme, cela nous donne une molécule dans chaque cube dont les côtés sont égaux à la longueur d'onde de la lumière ultraviolette employée dans les expériences. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique, de longueur d'onde égale à celle de la raie d'absorption 2536, obtenu en isolant à l'aide d'un monochromateur en quartz la raie d'émission correspondante de l'arc au mercure formé dans une ampoule en quartz, était concentré au centre d'un ballon de quartz rendu vide et contenant une goutte de mercure (le tout à la température ordinaire), on trouvait que la lumière était énergiquement diffusée par la vapeur : des photographies du ballon, faites au moyen d'une lentille en quartz, montraient le cône des rayons à peu près comme si le ballon était rempli de fumée. Mais la plus grande partie de la lumière passait à travers le ballon sans une réduction sensible d'intensité, même si le diamètre du tube était suffisant pour donner au cône lumineux son maximum d'extension; car le cône est le plus éclatant là où les rayons entrent dans le ballon, l'intensité diminuant rapidement le long du cône, par suite de l'enlèvement au rayon incident de l'énergie ayant précisément la fréquence nécessaire pour exciter la résonance. Pour une pression de $0^{mm},001$, on trouva que l'intensité de la partie effective du rayon incident était réduite à la moitié de sa valeur primitive après le passage à travers une couche de vapeur de 5^{mm}. Cette détermination fut faite en faisant passer un faisceau de rayons *parallèles* à travers la vapeur et mesurant l'intensité du rayonnement diffusé le long du chemin.

Si l'intensité au point d'entrée est 100, celle au bout d'une distance de 1^{cm} est 25, alors qu'à une distance de 2^{cm} du point d'entrée elle n'est que 6. Cela signifie que dans un ballon ayant 3^{cm} de diamètre, le cône lumineux atteindra à peine la paroi opposée. Malgré le surprenant pouvoir de cette vapeur métallique excessivement raréfiée d'arrêter des ondes ayant tout juste la bonne fréquence, nous voyons qu'une grande portion de l'énergie traverse le ballon sans être influencée par la vapeur. Des expériences ont montré que cela est dû à cette circonstance que la raie d'émission a une largeur finie et que c'est la portion centrale seule qui est dissipée par les molécules résonnantes. Cela est rendu

clair par la figure 1, dans laquelle ABD représente la distribution de l'intensité dans la raie d'émission de l'arc et CBC' la portion centrale enlevée par la vapeur de mercure à la température ordi-

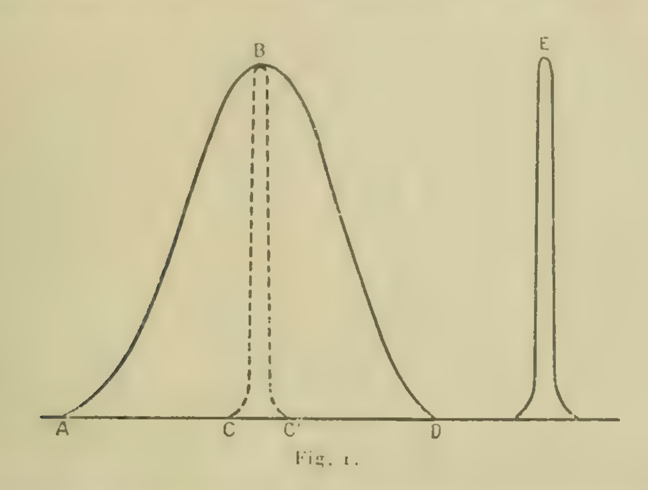


Fig. 1.

naire. Après avoir traversé le ballon, la raie d'émission paraîtrait sillonnée d'une fine raie noire de largeur CC', si nous disposions d'un spectroscope ayant un pouvoir séparateur suffisant pour le montrer.

Si l'énergie enlevée par le faisceau incident est réémise par la vapeur sans changement de longueur d'onde, il est clair que la largeur de la raie spectrale de la lumière émise par la vapeur de mercure froide dans le ballon doit être comme E dans la figure 1 : en d'autres termes, nous possédons un moyen d'obtenir de la lumière qui est probablement plus homogène que toute autre lumière obtenue jusqu'à présent. C'est là un point qu'on est en train d'examiner quantitativement en ce moment. J'ai donné le nom de RAYONNEMENT DE RÉSONANCE aux radiations diffusées de cette façon par des molécules résonnantes, *sans changement de longueur d'onde*. Un ballon émettant de la lumière de cette façon peut être appelé une lampe à résonance et l'on trouvera dans la Communication à laquelle je viens de renvoyer un grand nombre d'expériences curieuses faites avec une pareille lampe.

Une lampe de ce type a été employée dans beaucoup de re-

cherches sur le pouvoir diffusant et absorbant de la vapeur de mercure, pour la raison que cette vapeur n'émet que des ondes qui sont exactement synchrones avec les résonateurs moléculaires, alors que même la simple raie 2536, isolée des radiations de l'arc au mercure, contient des fréquences qui sont librement transmises par la vapeur.

Rayonnement de résonance secondaire. — On a trouvé que la vapeur de mercure extérieure au cône lumineux traversé par les rayons excitateurs émettait aussi de la lumière, une lueur remplissant le ballon tout entier. Les expériences ont montré que cela était dû principalement à une dissipation secondaire de la lumière émise par les molécules directement excitées; en d'autres termes, le cône lumineux de vapeur agissait comme une source lumineuse, qui excitait ces portions-là de la vapeur qui n'étaient pas en réalité traversées par le faisceau de lumière incident. L'intensité de ce rayonnement de résonance secondaire, comparée à celle du rayonnement primaire, surprend par sa grandeur; elle est, en effet, si grande, qu'au début j'inclinais à penser que ce rayonnement était dû, en partie du moins, à une persistance de la luminosité des molécules en mouvement rapide, qui avaient passé dans la région traversée par le rayon de lumière excitateur. Mais les expériences ont prouvé que l'introduction d'une mince couche de quartz entre les régions de résonance primaire ne diminue pas cette dernière à un degré appréciable. Cela prouvait que le phénomène résultait d'une excitation par la lumière émise par les molécules directement excitées et ne provenait pas d'une persistance de luminosité (phosphorescence), car la plaque de quartz est transparente pour la lumière ultraviolette, mais arrête les molécules en mouvement. Les résultats indiquaient cependant que la phosphorescence pouvait peut-être jouer un rôle, car le quartz semblait réduire l'intensité du rayonnement secondaire un peu plus qu'on pouvait attendre d'après l'estimation de son pouvoir réflecteur pour la radiation en question.

L'intensité relativement grande du rayonnement secondaire résulte de cette circonstance qu'à ces faibles densités il n'existe *pas de véritable absorption*; en d'autres termes, il n'y a pas de transformation de l'énergie.

En mesurant le rapport des deux intensités, on peut en effet déterminer si, oui ou non, il y a un degré appréciable de véritable absorption. J'entends par là qu'il est possible de calculer l'intensité du rayonnement de résonance secondaire en fonction de l'intensité du rayonnement primaire, dans le cas où il n'y a pas d'absorption vraie. Cette valeur peut alors être comparée à celle trouvée par l'expérience.

En faisant l'expérience, il est nécessaire de faire passer le rayon excitateur aussi près que possible de la paroi en quartz de la chambre contenant la vapeur de mercure. Je me suis servi d'une boîte en laiton munie de fenêtres en quartz, le faisceau de rayons parallèles excitateurs, de section rectangulaire, rasant presque la fenêtre d'observation. Il est possible, de cette façon, d'observer les rayonnements de résonance primaire et secondaire à travers un minimum d'épaisseur de la vapeur de mercure. Des mesures soignées ont montré que l'intensité du rayonnement secondaire à une distance de 1^{mm} à peu près du bord du faisceau excitateur était largement un quart de l'intensité du rayonnement primaire, observé dans le faisceau des rayons excitateurs. Dans quelques cas, la valeur était très voisine d'un tiers, mais c'était alors un faisceau excitateur de section plus grande et l'on en verra l'explication.

Il est fort désirable de calculer l'intensité de la résonance secondaire dans des conditions déterminées, mais le problème est un peu plus compliqué qu'il ne semble l'être à première vue, car chaque molécule est excitée à un degré plus ou moins élevé par le rayonnement de toutes les autres molécules. Une approximation s'obtient peut-être de la manière suivante.

Nous allons considérer le faisceau incident AB, ayant une section carrée (ondes planes), et nous supposerons que toute l'énergie soustraite est émise à nouveau (*fig.* 2).

Nous avons besoin de l'intensité du rayonnement de résonance secondaire d'une couche située immédiatement au-dessus du plan CDGH de la même tranche du faisceau excitateur, comparée à l'intensité du rayonnement de résonance primaire dans cette même tranche. La résonance secondaire est excitée par l'énergie déversée par les molécules résonantes situées sur le chemin du faisceau primaire. L'énergie qui s'échappe de la tranche rec-

tangulaire représentée ci-dessus passe dans une même mesure par les quatre faces, car celle qui s'échappe à travers les surfaces

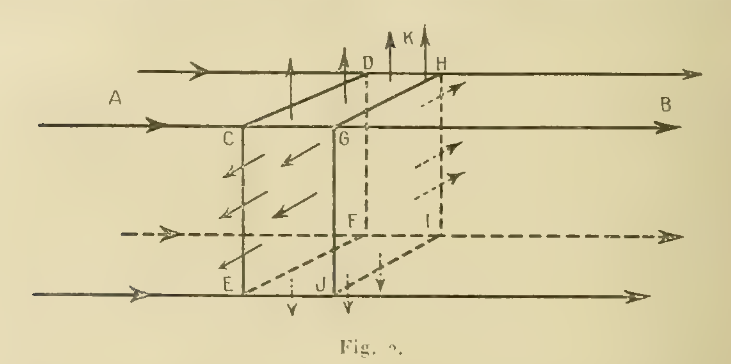


Fig. 2.

CDEF et GHIJ reste dans le faisceau et ne contribue pas à l'excitation de la résonance secondaire.

L'excitation en un point K, situé immédiatement au-dessus du faisceau excitateur, peut donc être regardée comme dépendant du flux d'énergie passant à travers la face CDHG, lequel sera approximativement un quart de l'énergie totale rayonnée *latéralement* par la tranche représentée. La quantité totale d'énergie rayonnée latéralement représente l'énergie soustraite au faisceau primaire par les molécules situées dans la tranche et l'intensité du rayonnement primaire sera proportionnelle au nombre de ces molécules. Nous nous attendrions donc à trouver que l'intensité du rayonnement secondaire est un quart à peu près de l'intensité primaire, ainsi que c'est le cas dans l'expérience. S'il y a une véritable absorption, le rapport sera tout à fait différent. Supposez que de l'énergie soustraite au faisceau primaire une moitié soit réémise et l'autre moitié absorbée. Alors l'intensité du rayonnement primaire ne sera que la moitié de ce qu'elle était avant. Mais nous pouvons la ramener à sa valeur primitive en doublant l'intensité du faisceau excitateur. La quantité d'énergie s'échappant par les faces de la tranche représentée est maintenant la même qu'avant, mais la moitié seulement a de l'effet, en produisant du rayonnement secondaire, l'autre moitié étant perdue par absorption. Le rayonnement secondaire n'aura maintenant que la moitié de l'intensité qu'il avait avant, alors que le primaire aura la même

intensité, le rapport étant un huitième au lieu d'un quart. Nous voyons donc qu'en mesurant le rapport des intensités des rayonnements de résonance secondaire et primaire, nous avons le moyen de déterminer le rapport de la diffusion à l'absorption vraie. Cela rend fort désirable une détermination mathématique rigoureuse du rapport que l'on trouverait dans le cas d'une diffusion complète sans aucune absorption. La question est particulièrement compliquée, car non seulement un point situé à l'extérieur du faisceau primaire est frappé par des rayons venant de tous les points à l'intérieur du faisceau, mais il est atteint aussi par des rayons venant de tous les points extérieurs au faisceau, et la même chose peut être dite des points situés à l'intérieur. En d'autres termes, chaque molécule contribue, dans une mesure plus ou moins large, à l'éclairement de toute autre molécule.

Il semblerait donc qu'en doublant le nombre des molécules par unité de volume, on doive faire plus que doubler l'intensité du rayonnement par résonance. Cette relation n'a pas été examinée jusqu'ici dans le cas de rayonnement de résonance direct, mais dans le cas de la fluorescence de la vapeur d'iode, ce qui est un phénomène plus compliqué, l'étude photométrique, faite en collaboration avec M. W.-P. Speas, a appris qu'en doublant la densité de la vapeur on ne doublait pas du tout l'intensité. Cela provient de ce que le rayonnement d'une molécule d'iode est diminué par d'autres molécules se trouvant dans son voisinage, de la même façon que par addition d'air ou d'un autre gaz.

Nous avons trouvé par exemple qu'à une pression de $0^{mm},003$ l'intensité était 24, alors qu'à une pression de $0^{mm},006$ elle n'était que 33. C'est là exactement le contraire de ce que l'on devrait prévoir dans le cas d'un rayonnement par résonance où toutes les molécules sont efficaces et où il n'y a pas de véritable absorption, à condition qu'il n'y ait pas de diminution de l'intensité résultant de l'action de molécules voisines.

Absorption vraie. — Le facteur d'absorption vraie se montre dès qu'on introduit de l'air ou un autre gaz étranger dans le ballon contenant la goutte de mercure. Même si la pression n'est que de 1^{mm}, l'effet est très marqué. L'intensité du rayonnement

primaire est diminuée dans un certain rapport, alors que le rayonnement secondaire est réduit à un degré beaucoup plus élevé pour la raison que je viens de dire il y a quelques instants. A la pression de 6^{mm}, c'est à peine s'il reste encore une trace du rayonnement de résonance secondaire, bien que l'intensité du rayonnement primaire ne soit réduite qu'à un tiers de la valeur qu'elle a en l'absence complète d'air.

Principe de Huygens et rayonnement par résonance: réflexion sélective. — Un autre point qui a un intérêt considérable est la détermination des conditions dans lesquelles il est possible d'appliquer le principe de Huygens aux ondes secondaires émises par les résonateurs moléculaires. Dans certaines discussions théoriques concernant l'absorption, les résonateurs sont regardés comme émettant des ondes qui interfèrent d'une façon destructive avec l'onde primaire dans la direction de sa marche, tandis que dans la direction opposée, où il n'y a pas de courant d'énergie avec lequel elles puissent interférer, elles s'unissent pour former une onde qui retourne à la source; ce phénomène constitue une réflexion sélective. Alors qu'il n'y a pas de doute que les résonateurs sont suffisamment rapprochés pour justifier l'application du principe de Huygens, il y a certains autres facteurs qui, me semble-t-il, doivent être pris en considération. En premier lieu, dans une vapeur à basse pression, l'onde est obligée de passer par un nombre énorme de molécules avant que son intensité soit fortement réduite.

Pour donner un exemple numérique, nous avons trouvé que, dans le cas de la vapeur de mercure à la température ordinaire, l'intensité était réduite à la moitié de sa valeur primitive lorsque la lumière avait traversé une couche de vapeur de 5^{mm} d'épaisseur. La pression à la température ordinaire est d'environ $0^{mm},001$, ce qui nous donne à peu près une molécule par cube dont les côtés sont égaux à la longueur d'onde de la lumière ultraviolette. La lumière a donc à passer par 16000 couches de molécules avant de perdre la moitié de son intensité, si nous admettons que les molécules sont disposées dans l'ordre cubique. Si les radiations émises par les molécules se combinaient conformément au principe de Huygens, de façon à former une onde régulière, cela constituerait

dans ce cas ce que nous pourrions appeler une « réflexion de volume » par opposition à réflexion superficielle.

Il me semble qu'il est inconcevable qu'une réflexion de cette nature puisse exister, pour la même raison qu'une réflexion ne peut pas se produire à la limite entre deux milieux de densités optiques différentes, si la transition est graduelle au lieu d'être brusque. On pourrait peut-être se demander pourquoi il y a une diffusion de la lumière par les molecules, lorsqu'il y en a beaucoup dans la longueur d'onde. Nous avons l'habitude de considérer un milieu, dans lequel la structure (si je puis m'exprimer ainsi) est petite par rapport à la longueur d'onde, comme un milieu homogène.

Mais il y a dans le cas actuel un autre facteur qui, sans aucun doute, a une importance dans le problème; c'est la circonstance que chaque molécule est excitée à un degré plus ou moins fort par les radiations venant de ses voisines, qui se meuvent toutes à grande vitesse dans toutes les directions. Il me semble que cela donnerait une distribution au hasard de la phase parmi les vibrations venant des molécules et empêcherait tout à fait l'interférence du type considéré dans le principe de Huygens.

J'ai toutefois observé que si la pression de la vapeur de mercure est élevée à plusieurs atmosphères, une réflexion régulière de nature sélective se produit à la surface intérieure du ballon. La longueur d'onde la plus fortement réfléchie ne concorde pas exactement avec le centre de la raie d'absorption, mais se trouve légèrement du côté des petites longueurs d'onde. Cela est dû probablement à la circonstance que l'indice de réfraction de la vapeur a une valeur anormalement basse en ce point, car la raie d'absorption présente une très forte dispersion anomale. Pour une réflexion sur la surface intérieure d'un ballon de quartz, nous nous attendrions à un accroissement prononcé du pouvoir réflecteur pour les valeurs de λ pour lesquelles l'indice de réfraction du milieu dans le ballon est inférieur à l'unité. La réflexion sélective de la vapeur de mercure pour des longueurs d'onde voisines de la raie 2536 devrait être étudiée quantitativement. Pour le moment je n'ai fait qu'un examen qualificatif; mais, comme j'ai appris maintenant à régler l'intensité et la largeur de la raie d'émission de l'arc au mercure, je suis convaincu que cette étude peut être faite d'une manière satisfaisante.

Je désire également insister encore une fois sur la nécessité qu'il y a de traiter théoriquement, d'une façon rigoureuse, la question de l'émission d'énergie rayonnante par des molécules résonantes, qui émettent toute l'énergie qu'elles enlèvent au rayon primaire, pour un gaz fortement raréfié et pour un gaz très dense.

Une grande partie de la valeur expérimentale du travail sera perdue si cette étude théorique n'est pas faite.

Très important est le calcul de l'intensité relative des rayonnements de résonance primaire et secondaire, dans des conditions vérifiables par l'expérience. Il me semble que la meilleure condition est le cas d'un faisceau excitateur de rayons parallèles, de section carrée, passant à travers le gaz parallèlement à la fenêtre par laquelle les observations sont faites, et la rasant presque.

Importante aussi la détermination de ce qui arrive lorsque le gaz est assez dense pour arrêter pratiquement les rayons incidents avant leur pénétration jusqu'à une profondeur de plus de une ou deux longueurs d'onde; si la condition intermédiaire pouvait être étudiée, cela aussi serait désirable. J'entends par là la façon dont nous passons de la diffusion à la réflexion régulière ou spéculaire, ce que j'ai examiné expérimentalement.

La réflexion régulière est toutefois loin d'être aussi énergique que nous nous y attendrions dans le cas où il n'y a pas d'absorption. A mesure que nous augmentons la densité de la vapeur, l'intensité du rayonnement diffusé décroît et finalement il est remplacé par la réflexion régulière. Je ne crois cependant pas que le pouvoir réflecteur sélectif soit supérieur à 20 pour 100, ce qui signifie que le facteur d'absorption vraie a été introduit par l'augmentation de la densité de vapeur.

Je n'ai pas encore déterminé quantitativement l'effet d'un accroissement de densité de la vapeur de mercure, comparé à celui d'une augmentation de pression dans le même rapport, due à l'introduction d'un autre gaz. Mais je suis tout à fait sûr qu'une véritable absorption est introduite à un degré plus fort dans le dernier cas, c'est-à-dire que des chocs avec des molécules étrangères produisent une absorption plus énergique que des chocs avec des molécules de mercure. Je suis en train d'examiner ces questions, maintenant que je dispose d'une source d'intensité constante. Dans le cas de la vapeur d'iode c'est l'inverse qui a lieu.

car la vapeur d'iode est beaucoup plus active en réduisant l'intensité de la fluorescence de la vapeur d'iode que tout autre gaz étranger examiné jusqu'ici (voir *Phil. Mag.*, t. XXVII, 1914, p. 531).

Cas de la vapeur de sodium. — Plusieurs des phénomènes découverts par la photographie dans le cas de la résonance ultraviolette de la vapeur de mercure peuvent être rendus visibles en employant de la vapeur de sodium. J'ai découvert le rayonnement de résonance de cette vapeur en 1903, en chauffant le métal dans un tube rendu vide et en éclairant au moyen des rayons venant d'une flamme oxy-hydrique au sodium, concentrés à l'aide d'une grande lentille. Lorsque le tube était chauffé doucement, le chemin des rayons à travers la vapeur était marqué par une lueur jaune, qui se retirait du côté du tube où entraient les rayons à mesure que la densité augmentait, jusqu'à ce qu'il ne restait plus qu'une mince couche de lumière jaune, couvrant la paroi intérieure du tube. Des tentatives faites en vue d'obtenir une réflexion sélective régulière en continuant à augmenter la densité de vapeur échouèrent par suite d'une action chimique de la vapeur sur le verre aux hautes températures.

L'expérience a été récemment améliorée par L. Dunoyer, qui emploie une flamme de Bunsen dans laquelle on introduit une pluie d'une solution de chlorure de sodium, que l'on souffle dans la base du brûleur au moyen d'un pulvérisateur. Une cheminée en tôle de fer, munie d'une fenêtre carrée, entoure la flamme, et une image de la fenêtre est projetée sur la paroi du ballon à sodium au moyen d'un condenseur à quatre lentilles, dépourvu d'aberration lorsqu'on emploie de la lumière monochromatique [1]. Le ballon contient un peu de sodium métallique, soigneusement privé d'hydrogène par distillation dans le vide, et est évacué jusqu'à un degré de vide très avancé. Il est chauffé dans une colonne d'air chaud s'élevant d'une haute cheminée qui entoure un grand bec Méker. Le rayonnement de résonance commence

---

[1] L. Dunoyer, *Sur l'aberration de sphéricité dans les objectifs* (*Journal de Physique*, t. III, 1913, p. 468).

à apparaître à une température d'environ 125° C., un faible cône de lumière jaune se montrant dans le ballon. Lorsque la température s'élève, il devient plus brillant et maintenant se montre le rayonnement de résonance secondaire, une lueur jaune remplissant tout le ballon. A la température de 180° C., le cône de rayonnement de résonance primaire disparaît, et avec lui le rayonnement secondaire, et il ne reste plus qu'un carré brillant de lumière jaune sur la surface antérieure du ballon, une image de la fenêtre éclairée, projetée sur le gaz résonant. Cette image est aussi nettement délimitée que si elle était projetée sur du papier blanc, mais elle a une intensité qui n'est que $\frac{1}{10}$ environ de celle que l'on obtient lorsqu'un écran en papier reçoit les rayons venant du condenseur. En d'autres termes, la plus grande partie de la lumière venant de la flamme au sodium passe sans obstacle à travers la vapeur, les parties médianes étroites des raies D étant seules efficaces dans la production de la résonance, exactement comme dans le cas de la vapeur de mercure. Si on laisse le ballon se refroidir lentement, le premier changement qu'on observe est un manque de netteté des bords de l'image carrée de la fenêtre, tout à fait comme si soudainement l'image « sortait du foyer ». Cela est dû au rayonnement secondaire, et dans ses premières phases le phénomène est limité à une mince couche de vapeur tout contre la paroi. A mesure que le ballon se refroidit davantage, le cône de lumière jaune réapparaît, les phénomènes décrits ci-dessus se produisant en sens inverse.

Or, si aucune absorption ne se produit dans le cas de la vapeur de sodium, comme il semble que ce soit le cas pour les vapeurs de mercure, nous devons obtenir une image aussi brillante sur la vapeur que sur le papier blanc, *à condition que notre source de lumière émette uniquement des rayons capables d'exciter la résonance.*

Pour vérifier ce point, M. Dunoyer et moi, qui en ce moment travaillons ensemble sur ce sujet, avons fait usage du principe de la lampe à résonance décrite plus haut dans ce rapport.

Un simple ballon à sodium servait à la fois comme lampe à résonance et comme écran diffusant pour la mesure du pouvoir réflecteur (diffusif) de la vapeur.

La disposition de l'appareil est montrée dans la figure 3, dans

laquelle A est l'image de la fenêtre carrée dans la cheminée entourant la flamme à Na projetée sur la vapeur de sodium. Lorsque cette image est en partie couverte d'un morceau de papier blanc, on constate que la luminosité de la portion de l'image sur le papier est beaucoup plus grande que celle de la portion sur la vapeur.

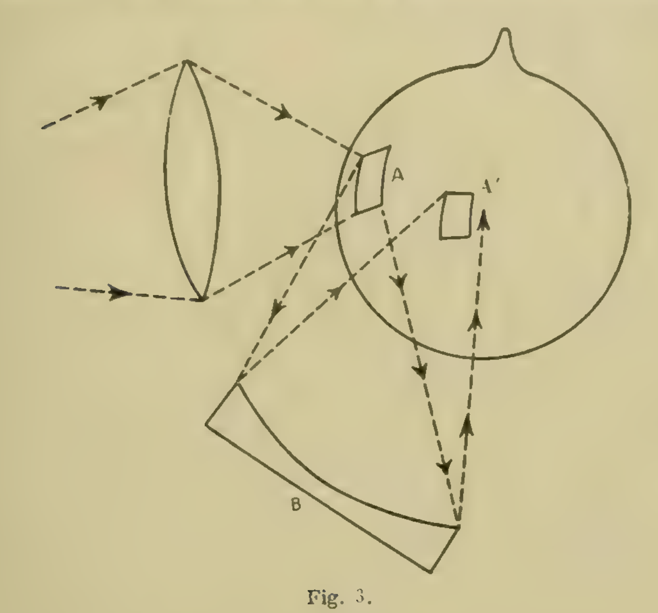


Fig. 3.

Le morceau de papier est maintenant enlevé et une image de A est projetée de nouveau sur le ballon en A′ au moyen d'un grand miroir concave B. La lumière émise par A est beaucoup plus homogène que celle de la flamme, puisque ce sont seuls les centres des raies D qui sont diffusés. En d'autres termes, A constitue une lampe à résonance, semblable à la lampe à résonance de vapeur de mercure, employée dans les expériences antérieures.

On peut voir sans difficulté l'image en A′, et comme ici la vapeur de sodium n'est éclairée que par de la lumière résonant exactement avec les périodes libres des molécules, on doit s'attendre à trouver un pouvoir réflecteur égal à celui du papier blanc, s'il n'y a pas de véritable absorption. Or, tel était bien le cas, car, quand l'image en A′ était partiellement couverte d'un morceau de papier blanc, la ligne de démarcation ne pouvait être observée

qu'avec difficulté. Il est tout à fait étonnant de trouver une vapeur, ayant à une pression de $0^{mm},0005$ peut-être, un pouvoir réflecteur égal à celui du papier blanc, pour une lumière de pureté suffisante. Nous pouvons conclure de là que pratiquement il n'y a pas d'absorption par la vapeur de sodium pure à des pressions très basses, ce qui est tout à fait d'accord avec la conclusion tirée d'observations du rapport de l'intensité du rayonnement de résonance secondaire de la vapeur de mercure à celle du rayonnement primaire.

En ce moment nous sommes en train de faire des observations photométriques sur le pouvoir réflecteur de la vapeur pour la lumière de la flamme à Na comparé à celui de l'oxyde de magnésium. Les données obtenues permettront d'estimer la largeur de la portion des raies D qui est efficace dans l'excitation de la résonance.

Les deux cas qui ont été décrits constituent le type le plus simple de résonance, dans lequel l'énergie soustraite au rayon incident est réémise sans changement de longueur d'onde.

Dans d'autres cas, outre des rayons de même longueur d'onde, nous avons émis d'autres ondes, les unes plus longues, les autres plus courtes que les ondes excitatrices, l'émission totale constituant un spectre qui, observé au moyen d'un spectroscope à faible pouvoir séparateur, semble formé de raies distribuées à des distances à peu près égales le long d'un spectre normal. Des spectres excités de cette façon, je les ai apppelés des spectres de résonance.

Spectres de résonance. — Il sera impossible de donner dans ce rapport plus qu'un exposé très bref des relations extrêmement compliquées qui existent dans ces spectres remarquables, lesquels se montrent comme de plus en plus compliqués à mesure qu'on les étudie de plus près. Un rapport très complet de ce qu'on sait en ce moment du cas qui a été étudié de la façon la plus approfondie se trouve dans le *Phil. Mag.* et le *Phys. Zeitschr.* (¹).

La découverte des spectres de résonance fut faite au cours de quelques expériences sur la fluorescence de la vapeur de

(¹) Wood, *Resonance spectra of iodine under high dispersion*, *Phil. Mag.*, t. XXVI, 1913, p. 828; *Phys. Zeitschr.*, t. XIV, 1913, p. 1189.

sodium : on trouva que lorsque la vapeur était éclairée par une lumière monochromatique d'une longueur d'onde correspondant à celle d'une de ses milliers de raies d'absorption, elle émettait un spectre consistant en des raies largement espacées et distribuées avec une remarquable régularité le long du spectre.

Le phénomène n'est présenté que par de la vapeur de sodium de densité considérable, c'est-à-dire à une pression de l'ordre de grandeur de 1^{mm} à 2^{mm}. Son absence dans le cas de vapeurs à des pressions aussi basses que celles qui sont employées pour l'étude du rayonnement de résonance (raie D d'émission), peut être due à sa faiblesse relative, ou peut-être à la circonstance qu'il est produit par des agrégats moléculaires, qui ne se forment pas aux basses pressions. C'est là un point qui sera problablement tranché par certaines recherches qui sont maintenant en cours.

Les spectres d'absorption de l'iode et du brome ressemblent fort à celui du sodium. Avec mon spectrographe à réseau plan d'East Hampton, dont la distance focale est d'environ 14^{m}, j'ai trouvé qu'il y a environ 35 000 raies d'absorption dans le spectre visible; nous en avons compté 115 dans une région pas plus large que la distance entre les deux raies du sodium.

Comme nous obtenons un spectre d'émission différent pour chaque raie d'absorption que nous excitons par de la lumière monochromatique, nous nous trouvons devant le cas d'un élément auquel on peut théoriquement faire émettre *plusieurs milliers de spectres, dont il n'y en a pas deux qui soient exactement les mêmes*. Le nombre de spectres possibles l'emporte énormément sur le nombre total de raies d'absorption, car nous pouvons exciter simultanément deux ou plusieurs raies, dans toutes les combinaisons possibles, de sorte que *le nombre total de spectres différents possibles est pratiquement infini*. En réalité, ce n'est qu'en prenant des précautions spéciales qu'on peut exciter une simple raie d'absorption, car les raies sont tellement rapprochées les unes des autres que la plupart des raies d'émission d'arcs métalliques que l'on emploie pour exciter la vapeur ont une largeur naturelle telle, qu'elles couvrent de deux à une douzaine de raies d'absorption. L'étude de ces spectres de résonance m'a semblé être de la plus grande importance, car c'est pratiquement le seul cas, où nous avons une connaissance un peu exacte de la nature de l'excitation. Dans

des spectres de flamme, d'arc ou d'étincelle nous ne savons pratiquement rien des forces qui agissent sur la molécule, tandis que dans le cas des spectres de résonance nous pouvons raisonnablement être certains que nous soumettons la molécule à des forces électromagnétiques alternantes de fréquence déterminée et à aucune autre. Evidemment, ces forces peuvent mettre en jeu d'autres facteurs, en dissociant les molécules ou rompant des agrégats moléculaires, bien que je regarde le fait que la lumière émise est fortement polarisée comme une preuve du contraire. Des expériences faites par le professeur Pupin, de la Colombia University, ont montré que si une armature, primitivement sans courant, tourne dans un champ magnétique alternant, l'armature fournit un courant constitué d'un grand nombre de fréquences différentes augmentant de quantités constantes, ce qui est donc une analogie intéressante des spectres de résonance.

Je donnerai maintenant un court résumé des résultats qui ont été obtenus avec la vapeur d'iode, en laissant de côté la plupart des détails expérimentaux, qui sont décrits d'une façon très complète dans les travaux auxquels j'ai déjà renvoyé.

La vapeur est employée à la température ordinaire dans des tubes fortement évacués; l'excitation étant produite par les radiations d'un arc au mercure dans le quartz, triées par des filtres convenables. L'étude la plus soignée a été faite dans le cas de l'excitation par la raie verte (5461), au moyen de laquelle on peut couvrir de huit à dix raies d'absorption, en faisant varier la consommation en watts de la lampe. En interposant un filtre de vapeurs de brome, il est même possible d'enlever certaines fréquences de la raie verte élargie et mettre ainsi « hors d'action » les raies d'absorption de l'iode qui par hasard coïncident avec les raies du brome. Les spectres de résonance ainsi excités ont été photographiés dans le spectre du quatrième ordre d'un réseau plan de six pouces, employé en combinaison avec un collimateur et un objectif à portrait de Cooke, spécialement construit, d'environ 130^{cm} de distance focale.

La vapeur d'iode était contenue dans de longs tubes en verre, soufflés à l'état de petit ballon à l'une des extrémités, et une image de l'arc de mercure était formée le long de l'axe au moyen d'un grand condenseur.

Dans les travaux antérieurs on avait trouvé que, si le spectre de résonance excité par la raie verte du mercure, émise par l'arc au quartz fonctionnant dans des conditions normales, était photographié sous haute dispersion, les raies de résonance se résolvaient en groupes serrés. On a trouvé que cela résultait de la circonstance que la raie verte était assez large pour couvrir sept raies d'absorption.

En faisant fonctionner la lampe à température plus basse, c'est-à-dire avec une faible chute de potentiel entre ses extrémités, la largeur de la raie verte peut être réduite jusqu'à ce qu'elle ne couvre plus qu'une seule raie, ou deux au plus. On trouve alors que le spectre de résonance est beaucoup plus simple, les groupes compliqués étant remplacés par des raies uniques ou des couples de raies. En élevant le voltage de la lampe excitatrice, le nombre des raies dans le groupe peut être augmenté graduellement, car la raie verte s'élargit et couvre d'autres raies d'absorption à mesure que la consommation en watts augmente.

Les groupes sont espacés à des distances à peu près égales le long du spectre normal, la distance entre les groupes augmentant d'une quantité à peu près constante lorsqu'on passe d'un groupe au suivant vers l'extrémité rouge du spectre. Il y a cependant de légers écarts à la loi de la constance des différences secondes, écarts qui ne sauraient s'expliquer par des erreurs de mesure, car les longueurs d'onde ont été déterminées avec une précision de 0,02 U. A. dans le cas de photographies faites dans le spectre du quatrième ordre.

Dans mon dernier travail j'ai donné un tableau des longueurs d'onde des raies de tous les groupes, lorsque l'excitation est produite par la raie verte élargie. Les longueurs d'onde pour les raies simples et les paires de raies, qui remplacent les groupes lorsque l'excitation est produite par la raie verte rendue étroite (ne couvrant qu'une seule raie d'absorption), ne furent mesurées que sur la photographie et les différences premières et secondes n'ont pas été données.

Voilà pourquoi il sera bon de les communiquer ici sous forme de tableau.

L'étude de ce spectre relativement simple est rendu un peu compliquée par la circonstance qu'en deux ou trois points nous

avons de simples raies au lieu de paires, et une ou deux des paires sont formées de composantes d'intensités très inégales, les composantes étant un peu plus rapprochées que pour la plupart des paires. Le spectre que nous envisageons ici est reproduit dans la figure 1, planche XV, du travail que je viens de citer. Quelques-unes des faibles raies proviennent d'une excitation par les raies jaunes du mercure qui n'étaient pas cachées par un écran dans ce cas ([1]).

Deux paires de la série manquent complètement et j'ai divisé dans ces cas par 2 la différence des λ entre les paires adjacentes.

Le tableau du côté gauche donne les longueurs d'onde des composantes des doublets ayant la plus grande longueur d'onde, le tableau du côté droit donne celles des composantes ayant le λ le plus petit.

Les membres absents sont indiqués par des points. Les raies simples ont été placées dans le tableau de gauche, parce que j'ai reconnu que c'était là leur véritable place.

λ.	Différences.	λ.	Différences.
6560,7		6558,4	
	82,2		82
.....		.....	
6396,3		6394,3	
	79,7		79,9
6316,6		6314,4	
	78,6		78,3
6238,0		6236,1	
	77,1		77,0
6160,9		6159,1	
......	75	.....	75
6010,8		6009,1	
	73		73,9
5937,6		5935,2	
	71,7		70,7
5866,1		5864,5	
	70,1		
5796,0		......	
	69,4		69,1
5726,6		......	
	67,8		
5658,8		5657,1	
	66,8		67,6
5592,0		5589,5	
	65,5		64,5
5526,5		5525,0	
	65,8		64,3
5460,7		5460,7	

On voit dans ce tableau que les différences secondes varient d'une manière irregulière.

(1) De même, le nombre 69,1 du côté droit est le tiers de la différence entre 5864,5 et 5657,1.

Les doublets sont très nettement définis dans le rouge et l'orange du spectre; mais dans la région entre les raies vertes et jaune du mercure, ils ne sont pas aussi prononcés, étant remplacés par des raies simples dans deux cas et par une raie simple avec une série de raies plus faibles du côté des petites longueurs d'onde dans le cas du doublet à 5126,6.

Excitation multiple. — En augmentant le voltage aux électrodes de la lampe (en diminuant graduellement la résistance en série avec elle), on voit apparaître d'autres raies à droite et à gauche de chaque doublet du spectre de résonance, jusqu'à ce que finalement on obtient des groupes ayant une douzaine de raies. Cela arrive lorsque la raie verte du mercure a recouvert huit raies d'absorption de l'iode.

La largeur totale de chaque groupe de raies est environ trente fois la largeur du groupe de raies d'absorption recouvert par la raie du mercure.

Les groupes situés dans le voisinage immédiat des raies excitatrices se ressemblent très fort et la régularité de leur disposition le long du spectre rappelle un des spectres de diffraction offerts par un réseau à faible dispersion. Pour la facilité du langage, nous les désignerons comme groupes du premier, deuxième, troisième, etc. *ordre*, adoptant ainsi la même nomenclature que pour les spectres de réseau. Les groupes situés du côté des courtes longueurs d'onde de la raie excitatrice, nous les appellerons d'ordres — 1, — 2, — 3, etc.

J'ai observé au moins vingt ordres du côté du rouge (ordres positifs) et deux ou trois au plus du côté des petites longueurs d'onde (ordres négatifs). Ces derniers ordres constituent une exception à ce qu'on appelle la loi de Stokes.

Dans le cas de l'excitation par la raie verte, les groupes d'ordres négatifs sont extrêmement faibles, tandis que dans le cas de l'excitation par les raies jaunes ils sont très intenses. En d'autres termes, les exceptions à la loi de Stokes deviennent plus apparentes à mesure que nous excitons par des vibrations de fréquence plus petite. On trouva la même chose avec la vapeur de sodium.

Origine des groupes. — La clef du problème de l'origine des

groupes doit être cherchée dans le fait qu'un groupe apparaît à l'endroit du spectre occupé par la raie excitatrice. Ce groupe peut être appelé le groupe d'ordre o et, comme je l'ai déjà dit, il est à peu près trente fois plus large que le groupe des huit raies d'absorption de l'iode que nous excitons et qui se trouvent au centre du groupe d'ordre o.

Il est assez difficile de traduire en mots les phénomènes compliqués qui se produisent. Dans le travail cité j'ai cherché à rendre compte de la formation des groupes: mais, comme l'explication peut sembler un peu trop longue et trop difficile à suivre, je tâcherai de la mettre ici sous une forme plus simple.

Supposons que nous stimulions trois raies d'absorption de l'iode au lieu de huit. Ces raies sont les n[os] 1, 2 et 3 de la figure 4. Elles sont tellement rapprochées que le spectroscope employé pour la photographie des spectres de résonance ne pouvait les séparer.

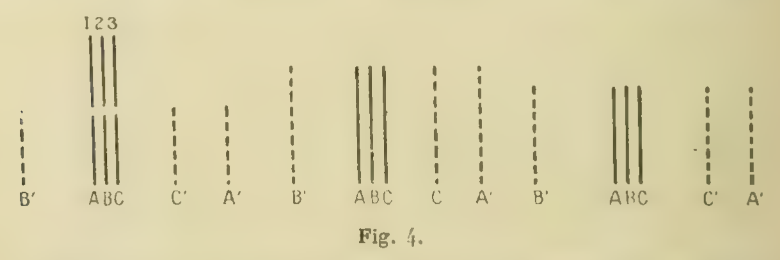


Fig. 4.

La largeur du groupe des raies 1, 2, 3 et ABC devrait être à peu près $\frac{1}{30}$ de la distance entre B' et A' pour que le diagramme fût fait à la bonne échelle. L'excitation de la raie d'absorption 1 fait que la vapeur émet précisément la longueur d'onde qui donne la raie A (immédiatement au-dessous de la raie 1 dans la figure). C'est ce que nous appelons la radiation de résonance et nous désignerons cette raie par R. R. La vapeur émet en outre les raies A des groupes du premier ordre, du deuxième ordre, etc. Si c'était là tout, nous aurions un spectre de résonance du type le plus simple, consistant en une série de simples raies équidistantes.

Dans les recherches antérieures je pensais que les spectres de résonance étaient de cette nature, mais il est à présent certain que tel n'est pas le cas, car nous aurions, dans ces conditions, que

chacune des raies d'absorption 1, 2 et 3 donnerait une série de raies équidistantes qui, si l'espacement était le même, coïncideraient, tandis que, si les espacements étaient différents pour les trois séries produites de cette façon, nous aurions des groupes de trois raies chacun, semblables en apparence, mais ayant des composantes d'autant plus écartées que nous avançons dans l'ordre des groupes. Dans ce cas, il y aurait non pas un groupe, mais simplement une raie (en réalité trois raies très voisines non séparées) à l'endroit de l'ordre o. Or, je suis forcé de conclure que la raie d'absorption 1 donne, outre les raies A, les raies satellites A′. La raie d'absorption 2 donne les raies B et les satellites plus faibles B′, que nous supposerons situées dans ce cas à la gauche des fortes raies.

De la même façon, la raie 3 nous donne les raies C et leurs satellites C′, ces satellites se trouvant dans ce cas à la droite de la raie principale et plus près d'elle. Les raies principales A, B et C de chaque groupe semblent se superposer au degré de séparation obtenu dans le spectre du premier ordre du réseau et forment ce que j'ai appelé le noyau du groupe dans le travail cité. Sur les photographies faites dans le quatrième ordre on les voit légèrement séparées et les espacements ne sont pas tout à fait les mêmes pour les trois séries. Cette explication rend compte de la similitude dans l'apparence des groupes, du fait que la distance entre les composantes est essentiellement la même et du fait que nous avons un groupe semblable (d'ordre o) à l'endroit de la raie excitatrice.

Dans la communication faite au *Philosophical Magazine* on trouvera un diagramme des changements qui se produisent dans les groupes par suite de l'addition de nouvelles raies, à mesure que la raie du mercure, en s'élargissant, recouvre un nombre de plus en plus grand de raies d'absorption de l'iode.

Une des questions les plus importantes, que j'espère résoudre l'année prochaine, est de savoir si la nature du spectre de résonance est la même lorsque la raie excitatrice tombe sur le bord droit d'une raie d'absorption ou si elle tombe sur l'autre bord : en d'autres termes, lorsque la fréquence de la lumière est légèrement plus grande que celle de la raie d'absorption ou lorsqu'elle est légèrement plus petite.

Polarisation de la lumière des spectres de résonance. — La circonstance que la lumière émise par la vapeur d'iode est fortement polarisée et que la polarisation est également accusée dans toutes les raies du spectre de résonance, indique que l'émission de lumière est le résultat direct de vibrations forcées dans la molécule par les ondes lumineuses et ne dépend pas d'une dissociation, suivie d'une recombinaison. On trouve une courte communication à ce sujet dans le *Philosophical Magazine* de novembre 1913 (t. XXVI, p. 846), illustrée de photographies du spectre de résonance traversé par des franges de Savart, donnant la mesure de la polarisation.

ERRATA.

Le tirage de l'Ouvrage était terminé, lorsque nous parvint la prière de M. Grüneisen, de faire quelques corrections dans son rapport; nous les ajoutons ici comme errata :

Page 252, ajouter à la note du bas : La théorie a été perfectionnée et développée dans la suite. Conf. Born, *Dynamik der Kristallgitter;* Leipzig et Berlin, 1915.

Page 255, ligne 25, *au lieu de* est vérifiée, *lire* serait vérifiée.

Page 258, lignes 22 et 23, remplacer c par ν.

Page 260, formule (22), remplacer c_m par ν_m.

Page 263, ligne 2 du bas, remplacer c par γ.

Page 264, ligne 4, *au lieu de* 3,2, *lire* 3,4; ligne 2 du bas, *au lieu de* 1908, p. 183, *lire* 1907, p. 111.

Page 266, Tableau IV, remplacer les deux dernières colonnes par

0,067	+ 0,008
0,249	− 0,002
0,333	− 0,002
0,473	− 0,002
0,591	+ 0,006

Tableau V, remplacer $0^{mm},29$ et $+0^{mm},04$ par $0^{mm},23$ et $-0^{mm},02$.

Page 268, ligne 13, remplacer $\frac{T}{c}$ par $\frac{T}{\nu}$; ligne 19, remplacer x par $\varkappa$.

Page 269, ligne 8, *au lieu de* 8,5, *lire* 9,5; ligne 21, remplacer x_T par $\varkappa_T$.

Page 278, ligne 17, *au lieu de* $\left(\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial p}\right)$ *lire* $\left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{C}}\right)$; ligne 20, remplacer 48 par 50.

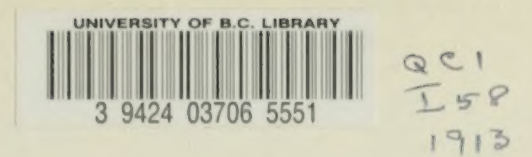
Page 279, lignes 16 à 19, la phrase doit être modifiée comme suit : « La compressibilité ne se modifiant que relativement peu, nous devons donc conclure que le coefficient... »; ligne 7 du bas, remplacer v par υ.

Page 280, ligne 4, remplacer ν par υ.

TABLE DES MATIÈRES.

61095 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET Cie,
Quai des Grands-Augustins, 55.

61095 20 Paris — Imp. GAUTHIER-VILLARS et Cie 55, quai des Grands-Augustins.


UNIVERSITY OF B.C. LIBRARY
3 9424 03706 5551